

# **Untersuchung der Phasengleichgewichte in Systemen mit assoziierenden Komponenten**

von der Fakultät Maschinenwesen  
der  
Technischen Universität Dresden  
zur  
Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**  
genehmigte Dissertation

von  
**Dipl.-Ing.(FH) Mandy Klauck**  
geb. am 01.02.1981 in Bad Muskau

Tag der Einreichung: 13.05.2009

Tag der Verteidigung: 09.10.2009

Gutachter: Prof. Dr.-Ing.habil. A. Dittmann  
Prof. Dr.rer.nat.habil. J. Schmelzer  
Prof. Dr.rer.nat.habil. W. Reschetilowski

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. M. Beckmann



## **Danksagung**

Die vorliegende Dissertation entstand an der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden im Studiengang Chemieingenieurwesen. Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Insbesondere meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Schmelzer danke ich ganz herzlich für die fachliche und persönliche Unterstützung meiner Arbeit während des Studiums und der Tätigkeit als Promotionsstudentin bzw. Laboringenieurin.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Achim Dittmann und Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Wladimir Reschetilowski für die freundliche Übernahme der Gutachten und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Andreas Grenner für die Ermunterung dieses Projekt anzugehen und die Unterstützung bei der Beantwortung von auftretenden Fragen und der Lösung von Problemen.

Mit Dank bedacht sein sollen hier auch meine Kolleginnen und Kollegen im Studiengang Chemieingenieurwesen, die durch die freundliche Arbeitsatmosphäre ein gutes Arbeiten ermöglichten.

Den zahlreichen Diplomandinnen/Diplomanden und studentischen Hilfskräften, unter ihnen Robert Metasch, Rico Silbermann, Sven Unger und Charif Jaidane, möchte ich für die engagierte Arbeit und das angenehme Arbeitsklima danken.

Nicht vergessen sein sollen auch meine Familie und meine Freunde. Vielen Dank für die Unterstützung, die ich von euch erhalten habe.

Zu guter Letzt will ich hier auch dem SMWK für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion im Rahmen des Art. 2 des HWP-Programms meinen Dank aussprechen.



Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	8
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG.....</b>	<b>12</b>
<b>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>14</b>
2.1 Gleichgewichtsbedingungen .....	14
2.2 Phasengleichgewicht.....	15
2.3 Konsistenztest .....	17
2.4 Berechnung von Grenzaktivitätskoeffizienten .....	20
2.5 Aktivitätskoeffizientenmodelle .....	21
2.5.1 NRTL.....	21
2.5.2 UNIQUAC.....	24
2.6 Zustandsgleichung ESD EOS .....	25
<b>3 EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>33</b>
3.1 Reinheit der verwendeten Substanzen.....	33
3.2 Bestimmung von Exzessvolumina .....	33
3.3 Messung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten .....	34
3.4 Messung von Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichten .....	35
3.4.1 Genauigkeit von Druck- und Temperaturmessung .....	38
3.4.2 Anlagensteuerung .....	38
3.4.3 Isotherme Regelung.....	41
3.5 Messung von Grenzaktivitätskoeffizienten .....	45
3.6 Analytische Methoden.....	47
3.6.1 Karl-Fischer-Titration.....	48
3.6.2 Potentiometrische Titration.....	49
3.6.3 Gaschromatographie .....	49
<b>4 DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE.....</b>	<b>51</b>
4.1 Eigenschaften der reinen Stoffe.....	51
4.2 Binäre Systeme.....	53

4.2.1	Wasser + Toluol .....	53
4.2.2	Toluol + Anilin .....	56
4.2.3	Toluol + Cyclohexylamin .....	58
4.2.4	Wasser + Anilin .....	59
4.2.5	Wasser + Cyclohexylamin .....	64
4.2.6	Anilin + Cyclohexylamin .....	67
<b>4.3</b>	<b>Ternäre Systeme .....</b>	<b>69</b>
4.3.1	Wasser + Toluol + Anilin .....	69
4.3.2	Wasser + Toluol + Cyclohexylamin .....	71
4.3.3	Toluol + Anilin + Cyclohexylamin .....	73
4.3.4	Wasser + Anilin + Cyclohexylamin .....	75
<b>4.4</b>	<b>Das quaternäre System Wasser + Toluol + Anilin + Cyclohexylamin .....</b>	<b>77</b>
<b>5</b>	<b>BERECHNUNG .....</b>	<b>81</b>
<b>5.1</b>	<b>Reinstoffparameter .....</b>	<b>81</b>
<b>5.2</b>	<b>Parameteranpassung der binären Systeme .....</b>	<b>82</b>
5.2.1	Wasser + Toluol .....	83
5.2.2	Toluol + Anilin .....	85
5.2.3	Toluol + Cyclohexylamin .....	86
5.2.4	Wasser + Anilin .....	87
5.2.5	Wasser + Cyclohexylamin .....	90
5.2.6	Anilin + Cyclohexylamin .....	92
5.2.7	Ergebnisse der binären Parameteranpassung .....	93
<b>5.3</b>	<b>Vorausberechnungen in ternären Systemen .....</b>	<b>95</b>
5.3.1	Wasser + Toluol + Anilin .....	95
5.3.2	Wasser + Toluol + Cyclohexylamin .....	98
5.3.3	Toluol + Anilin + Cyclohexylamin .....	102
5.3.4	Wasser + Anilin + Cyclohexylamin .....	103
5.3.5	Zusammenfassung der Berechnungsergebnisse in ternären Systemen .....	107
<b>5.4</b>	<b>Vorausberechnung im quaternären System .....</b>	<b>110</b>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>AUSBLICK .....</b>	<b>122</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>123</b>

<b>9 ANHANG .....</b>	<b>131</b>
<b>Erklärung .....</b>	<b>142</b>

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbole

$A$	Konstante des Legendre-Polynoms
$A$	Konstante des Redlich-Kister-Ansatzes
$B$	Virialkoeffizient
$b$	Größenparameter der ESD-Zustandsgleichung
$C$	anpassbarer Wechselwirkungsparameter der Aktivitätskoeffizientenmodelle
$C$	Wärmekapazität
$c$	Formfaktor des repulsiven Terms der ESD-Zustandsgleichung
$c$	molare Wärmekapazität
$f$	Fugazität
$f$	Verdampfungsverhältnis
$G$	energetischer Parameter der Aktivitätskoeffizientenmodelle
$G$	Gibbssche Enthalpie
$g$	molare Gibbssche Enthalpie
$g$	Paarkorrelationsfunktion
$g$	binärer Wechselwirkungsparameter in der NRTL-Gleichung
$H$	Enthalpie
$h$	molare Enthalpie
$K$	Bindungsvolumen
$k$	anpassbarer Wechselwirkungsparameter der ESD-Zustandsgleichung
$k$	Boltzmann-Konstante
$k_1, k_2, k_3$	Konstanten der ESD-Zustandsgleichung
$L$	Glied des Legendre-Polynoms
$M$	molare Masse
$N$	relativer Rückhalt
$N$	Teilchenanzahl
$n$	Anzahl der Komponenten oder Messpunkte
$n$	Brechungsindex
$n$	Stoffmenge
$P$	Druck
$pH$	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoff-Ionenkonzentration
$pK$	negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstante
$Q$	Fehlerfunktionssumme



$Q$	Wärme
$q$	Formfaktor des attraktiven Terms der ESD-Zustandsgleichung
$q$	van der Waals Flächenparameter
$R$	universelle Gaskonstante
$r$	van der Waals Volumenparameter
$S$	Entropie
$T$	Temperatur
$U$	innere Energie
$u$	binärer Wechselwirkungsparameter der UNIQUAC-Gleichung
$V$	Volumen
$v$	molares Volumen
$v^*$	charakteristischer Größenparameter der ESD-Zustandsgleichung
$W$	Arbeit
$X$	Assoziationsstelle (Störungstheorie)
$x$	Molenbruch
$Y$	Energieparameter der ESD-Zustandsgleichung
$y$	Dampfzusammensetzung
$Z$	Kompressibilitätsfaktor
$z$	Gitterkoordinationszahl der UNIQUAC-Gleichung
$z_m$	Konstante der ESD-Zustandsgleichung

### Griechische Symbole

$\alpha$	Assoziationsparameter der ESD-Zustandsgleichung
$\alpha$	Nonrandomness-Parameter der NRTL-Gleichung
$\alpha$	relative Flüchtigkeit
$\beta$	Größe zur Berechnung des Grenzaktivitätskoeffizienten
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\Delta$	Assoziationsstärke in der ESD-Zustandsgleichung
$\Delta$	Differenz
$\varepsilon$	Fugazitätskoeffizient
$\varepsilon$	Tiefe des Kastenpotentials in der ESD-Zustandsgleichung
$\zeta$	Konzentrationsmaß
$\eta$	reduzierte Dichte

$\theta$	Flächenanteil der UNIQUAC-Gleichung
$\mu$	chemisches Potential
$\rho$	Dichte
$\tau$	energetischer Parameter der Aktivitätskoeffizientenmodelle
$\phi$	Segmentanteil der UNIQUAC-Gleichung
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient
$\chi$	isothermer Kompressibilitätskoeffizient
$\omega$	azentrischer Faktor

#### Tiefgestellte Indizes

$A$	Avogadro
$AD$	Akzeptor-Donator
$c$	kritisch
$calc$	berechnet (von calculated)
$D$	dominante Spektrallinie des Spektrums von Natrium
$exp$	experimentell
$HB$	Wasserstoffbrückenbindung
$i, j, k$	Komponente i, j, k
$k$	Laufindex des Legendre-Polynoms
$komb$	kombinatorisch
$M$	Monomer
$P$	isobar
$r$	reduziert
$resi$	residuell
$rev$	reversibel
$T$	wahre Teilchenanzahl (von true)
$V$	isochor
$V$	Verdampfung
0	Vernachlässigung von Assoziation
1, 2	Komponente 1, 2

#### hochgestellte Indizes

$A, B$	Assoziationsstellen A und B
--------	-----------------------------

<i>assoc</i>	assoziativer Term
<i>attract</i>	attraktiver Term
<i>ber</i>	berechnet
<i>C</i>	temperaturkonstantes Glied
<i>E</i>	Exzessgröße
<i>exp</i>	experimentell
<i>L</i>	flüssige Phase
<i>rein</i>	reiner Stoff
<i>rep</i>	repulsiver Term
<i>S</i>	Sättigungszustand
<i>T</i>	temperaturabhängiges Glied
<i>V</i>	Dampfphase
0	Standardzustand
$\infty$	unendliche Verdünnung

### Abkürzungen

An	Anilin
CHA	Cyclohexylamin
CPA	Zustandsgleichung (Cubic Plus Association)
ESD EOS	Zustandsgleichung (Elliott, Suresh und Donohue - Equation of State)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GPIB	paralleler Datenbus (General Purpose Interface Bus)
KFT	Karl-Fischer-Titration
LLE	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (Liquid-Liquid Equilibrium)
NRTL	Aktivitätskoeffizientenmodell (NonRandom Two-Liquid)
PC-SAFT	Zustandsgleichung (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory)
Tol	Toluen
RMS	quadratischer Mittelwert (Root Mean Square)
UNIQUAC	Aktivitätskoeffizientenmodell (UNIversal QUAsi-Chemical)
VLE	Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht (Vapor-Liquid Equilibrium)
Wa	Wasser

# 1 Einleitung und Zielstellung

In der vorliegenden Dissertation soll ein Beitrag zur sicheren Berechnung von Phasengleichgewichten in komplexen Systemen als Grundlage für verfahrenstechnische Anwendungen geleistet werden. Thermische Stofftrennverfahren sind ein wichtiger Bestandteil vieler Produktionsverfahren in der chemischen Industrie. Die klassischen Stofftrennprozesse, wie Destillation, Rektifikation und Extraktion, laufen unter vielstufiger Einstellung von Gleichgewichten zwischen zwei oder mehr fluiden Phasen ab. Für die technische Realisierung von thermischen Stofftrennverfahren unter Beachtung der gegenläufigen Betriebs- und Investitionskosten sind genaue Kenntnisse über die Phasengleichgewichte der beteiligten Stoffe erforderlich. Die Bestimmung von Phasengleichgewichtsdaten ist sehr kostenintensiv, außerdem werden Daten für weite Temperatur- und Druckbereiche benötigt. Daher besteht unverändert die Aufgabenstellung Berechnungsmodelle zu entwickeln und zu testen, mit denen die benötigten Informationen zuverlässig gewonnen werden können.

Die experimentelle Datenbasis für Stoffmischungen aus Wasser, Toluol, Anilin und Cyclohexylamin soll wesentlich erweitert werden. Die Phasengleichgewichte der binären, ternären und quaternären Mischungen sollen experimentell bestimmt und mit zwei Aktivitätskoeffizientenmodellen und einer Zustandsgleichung modelliert und vorausberechnet werden. Es wurden diese Stoffkombinationen ausgewählt, da in den Mischungen verschiedene Wechselwirkungen, z. B. Dispersionskräfte, Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, welche für theoretische Betrachtungen interessant sind und für die getesteten Berechnungsmodelle eine Herausforderung darstellen. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden als Fortsetzung und im Vergleich zu den Ergebnissen von Grenner [1] betrachtet, in denen als nicht assoziierende Komponente Octan gewählt wurde.

Außerdem handelt es sich um sehr häufig auftretende Stoffe und Stoffmischungen, die untersuchten Phasengleichgewichtsdaten sind daher neben den theoretischen Betrachtungen auch technisch relevant:

*Wasser* ist in einer großen Anzahl von Prozessen Reaktionspartner, Nebenprodukt, Lösungsmittel, wird in Reinigungsprozessen eingesetzt oder tritt als Verunreinigung auf.

*Toluol* wird hauptsächlich bei der Erdölverarbeitung gewonnen und findet Einsatz als oktananzahlerhöhender Zusatz in Kraftstoffen. Weiterhin ist es Ausgangsstoff

bei der Herstellung von Benzen und Xylen, wird als Lösungsmittel, zur Herstellung von Toluendiisocyanat über Dinitrotoluen (Polyurethanherstellung), zur Herstellung von Phenol, Phthalaten und  $\epsilon$ -Caprolactam über Benzoesäure, zur Herstellung von Nitrotoluenen und anderer Feinchemikalien verwendet.

*Anilin* wird aus Benzen über Nitrobenzen oder seltener über Phenol hergestellt und dient hauptsächlich umgesetzt zu Methyldiphenyldiisocyanat der Herstellung von Polyurethan. Außerdem wird es zur Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika und Pestiziden eingesetzt.

*Cyclohexylamin* wird durch katalytische Hydrierung aus Anilin oder aus Cyclohexanol, Cyclohexanon bzw. Phenol und Ammoniak unter Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Es findet in der Cyclamatherstellung sowie als Vulkanisierungsbeschleuniger, Emulgator und Korrosionsschutzmittel Anwendung.

Die Phasengleichgewichtsdaten werden mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen UNIQUAC (universal quasi-chemical) und NRTL (nonrandom two-liquid) und der Zustandsgleichung ESD (nach Elliott, Suresh und Donohue) modelliert und vorausberechnet. Bei der Modellierung werden konsistente Literaturdaten, soweit vorhanden, und selbst gemessene Phasengleichgewichtsdaten verwendet, um möglichst große Temperatur- und Druckbereiche bei der Parameteranpassung zu berücksichtigen. Es soll zum einen die Berechnungsqualität der Aktivitätskoeffizientenmodelle, welche auch als Standardmethoden in kommerziellen Prozess-Simulatoren enthalten sind (z. B. Aspen-Plus von AspenTech, ProSim von Simulis, PRO/II von Ivensys Process Systems), überprüft werden, sowie die Ergebnisse mit der ESD-Zustandsgleichung, die auf der Basis von Molekularsimulationsergebnissen unter expliziter Berücksichtigung von Assoziation und Solvation entwickelt wurde, verglichen werden. Der Vergleich soll zeigen, ob die Verwendung eines Modells, das auf physikalisch korrekten Annahmen beruht, Vorteile in der praktischen Anwendung gegenüber den halbempirischen Aktivitätskoeffizientenmodellen bietet.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Gleichgewichtsbedingungen

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik lautet unter Vernachlässigung der äußeren Energie:

$$\Delta U = Q + W \quad (2.1)$$

bzw. in differentieller Form:

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (2.2)$$

wobei Wärme  $Q$  und Arbeit  $W$  mit einem  $\delta$  gekennzeichnet sind um auszudrücken, dass es sich nicht um exakte Differentiale handelt, d. h., die innere Energie  $U$  ist keine explizite Funktion von Wärme  $Q$  und Arbeit  $W$ . Ist nur reversible Volumenarbeit zu berücksichtigen gilt:

$$\delta W = -PdV. \quad (2.3)$$

Aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik leitet sich die Definition der Zustandsgröße Entropie  $S$  ab:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}. \quad (2.4)$$

Für den reversiblen Austausch von Wärme und Arbeit unter Berücksichtigung von Stoffaustausch postulierte Gibbs folgende Fundamentalgleichung für die innere Energie:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i. \quad (2.5)$$

Die Größe  $\mu_i$  wird nach Gibbs als chemisches Potential der Komponente  $i$  bezeichnet:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}. \quad (2.6)$$

Da alle Prozesse nur ablaufen können, wenn die Gesamtentropie zunimmt, muss der Gleichgewichtszustand ein Extremum der Entropie  $S$  aufweisen. Für ein abgeschlossenes System (kein Austausch von Energie oder Materie, d. h.  $dU = 0$ ,  $dV = 0$  und  $dn_i = 0$ ) wird der Gleichgewichtszustand durch ein Maximum der Entropie gekennzeichnet.

$$S = \max \quad (2.7)$$

$U, V, n_i = \text{konstant}$

Gibbs zeigte, dass diese Bedingungen gleichwertig sind mit folgenden Formulierungen:

$$U = \min \quad (2.8)$$

$S, V, n_i = \text{konstant} \quad ,$

woraus sich leichter zu verwertende Gleichgewichtsbedingungen für ein System aus  $n$  Komponenten in  $\Pi$  Phasen ableiten lassen.

$$\begin{aligned} T^I &= T^{II} = \dots = T^{\Pi} && \text{Thermisches Gleichgewicht} \\ P^I &= P^{II} = \dots = P^{\Pi} && \text{Mechanisches Gleichgewicht} \\ \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\Pi} \quad \forall i = 1, \dots, n && \text{Stoffliches Gleichgewicht} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Um Aussagen über die Stabilität einer Phase machen zu können, wird die hinreichende Bedingung des Maximums der Entropie zur Unterscheidung stabiler Phasen von instabilen oder metastabilen Phasen überprüft.

$$d^2 S < 0 \quad \text{bei} \quad U, V, n_i = \text{konstant} \quad (2.10)$$

Es lassen sich folgende einfache Bedingungen für die Stabilität ableiten.

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} = c_V > 0 \quad \text{Thermische Stabilität} \quad (2.11)$$

Die isochore Erhöhung der inneren Energie  $U$  führt zu einem Anstieg der Temperatur  $T$  (gleichbedeutend mit einer positiven isochoren Wärmekapazität  $c_V$ ).

$$-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \chi > 0 \quad \text{Mechanische Stabilität} \quad (2.12)$$

Eine isotherme Druckerhöhung führt zu einer Volumenverkleinerung, d. h., der isotherme Kompressibilitätskoeffizient  $\chi$  ist positiv.

## 2.2 Phasengleichgewicht

Die partielle molare Gibbssche Enthalpie  $g_i$  wird auch als chemisches Potential  $\mu_i$  einer Komponente bezeichnet und lässt sich über die Fugazität  $f_i$  wie folgt ausdrücken:

$$g_i = \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = g_i^{\text{rein}}(T, P^0) + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right). \quad (2.13)$$

Die Größen der reinen Stoffe  $g_i^{\text{rein}}(T, P^0)$  und  $f_i^0$  hängen nur vom Druck und von der Temperatur ab und müssen folglich in allen Phasen gleiche Werte aufweisen. Demzufolge lässt sich die Phasengleichgewichtsbeziehung für das stoffliche Gleichgewicht Gl. (2.9) ebenso mit Hilfe der Fugazität  $f_i$  formulieren.

$$\begin{aligned} \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\Pi} \\ g_i^I &= g_i^{II} = \dots = g_i^{\Pi} \\ f_i^I &= f_i^{II} = \dots = f_i^{\Pi} \end{aligned} \quad \text{Stoffliches Gleichgewicht} \quad (2.14)$$

Um die Fugazität  $f_i$  mit den messbaren Größen Druck  $P$ , Temperatur  $T$  und Zusammensetzung  $\zeta_i$  darstellen zu können, wurden die Hilfsgrößen Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  und Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i$  eingeführt.

$$\gamma_i = \frac{f_i}{\zeta_i f_i^0} \quad (2.15)$$

$$\varphi_i = \frac{f_i}{\zeta_i P} \quad (2.16)$$

Das Konzentrationsmaß  $\zeta_i$  kann beliebig festgelegt werden, meist wird der Molenbruch  $x_i$  verwendet. Unter Nutzung der Definitionen in Gl. (2.15) und (2.16) lässt sich die Fugazität  $f_i$  auf zwei unterschiedlichen Wegen beschreiben:

$$\text{I. } f_i = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.17)$$

$$\text{II. } f_i = x_i \varphi_i P \quad (2.18)$$

Die erste Methode wird fast ausschließlich zur Beschreibung der Fugazität kondensierter Phasen angewandt. Der Dampfdruck der reinen Komponente bei Systemtemperatur und Systemdruck kann als Standardfugazität  $f_i^0$  verwendet werden. Soll die Änderung der Fugazität durch Expansion bzw. Kompression vom Sättigungsdampfdruck  $P_i^S$  zum Systemdruck  $P$  berücksichtigt werden (Poynting-Korrektur), muss bei Annahme eines druckunabhängigen Flüssigkeitsvolumens  $v_i$  folgende Beziehung angewendet werden:

$$f_i^0 = \varphi_i^S P_i^S \exp\left(\frac{v_i(P - P_i^S)}{RT}\right) \quad (2.19)$$

Der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt das nicht ideale Verhalten der flüssigen Phase und kann über die Gibbssche Exzessenthalpie berechnet werden.

$$\ln \gamma_i = \left( \frac{\partial G^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (2.20)$$

Die Gibbssche Exzessenthalpie  $G^E$  beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten. Ihr Betrag kann sowohl positiv als auch negativ sein, was zu Aktivitätskoeffizienten führt, die größer oder kleiner als eins sind.

Dampfphasen werden häufig nach der zweiten Methode beschrieben. Der Fugazitätskoeffizient lässt sich in unterschiedlichen Phasen von verschiedenen Komponenten folgendermaßen darstellen:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (2.21)$$

wobei  $z$  der Kompressibilitätsfaktor ist.



$$z = \frac{PV}{nRT} \quad (2.22)$$

Es herrscht nach Gl. (2.9) Phasengleichgewicht, wenn neben Temperatur und Druck die Fugazitäten der verschiedenen Komponenten in der flüssigen Phase ( $L$  Liquid) und der Dampfphase ( $V$  Vapor) oder in den verschiedenen flüssigen Phasen ( $L1, L2, L3$ ) gleiche Werte aufweisen (Isotugazitätskriterium nach Lewis).

$$f_i^L = f_i^V \text{ bzw. } f_i^{L1} = f_i^{L2} = f_i^{L3} \quad (2.23)$$

Bei der *heterogenen Methode* (Aktivitätskoeffizientenmodell) beschreibt man die Fugazität der flüssigen Phase mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten, während zur Darstellung der Fugazität der Dampfphase der aus einer Zustandsgleichung ermittelte Fugazitätskoeffizient genutzt wird.

$$x_i \gamma_i^L f_i^0 = y_i \phi_i^V P \text{ bzw.} \quad (2.24)$$

$$(x_i \gamma_i)^{L1} = (x_i \gamma_i)^{L2} = (x_i \gamma_i)^{L3}$$

Wird für die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten der gasförmigen und der flüssigen Phasen eine Zustandsgleichung verwendet, so spricht man von der *homogenen Methode*.

$$x_i \phi_i^L = y_i \phi_i^V \text{ bzw.} \quad (2.25)$$

$$(x_i \phi_i)^{L1} = (x_i \phi_i)^{L2} = (x_i \phi_i)^{L3}$$

### 2.3 Konsistenztest

Durch die Anwendung des Satzes von Euler auf die extensive Zustandsgröße  $U = U(S, V, n_i)$  [2] ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$U = S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} + V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} + \sum n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (2.26)$$

Die Differentialkoeffizienten lauten:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = T, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = -P \quad (2.27)$$

und für das chemische Potential nach Gl. (2.6)

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Gleichung (2.26) lässt sich nun wie folgt formulieren:

$$U = ST - VP + \sum n_i \mu_i \quad (2.28)$$

oder als totales Differential:

$$dU = SdT + TdS - VdP - PdV + \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i . \quad (2.29)$$

Der Vergleich mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung Gl. (2.5) liefert folgenden Zusammenhang:

$$SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i = 0 , \quad (2.30)$$

der auch als Gibbs-Duhem-Gleichung bekannt ist. Die Gibbs-Duhem-Gleichung macht deutlich, dass die Anzahl der frei wählbaren unabhängigen Zustandsvariablen begrenzt ist. Außerdem kann sie zur Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz von Phasengleichgewichtsdaten herangezogen werden.

Bei dem so genannten Flächentest nach Herington [3] oder Redlich und Kister [4] wird vom totalen Differential der freien Enthalpie ausgegangen:

$$\frac{dG^E}{RT} = \left( \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left( \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i . \quad (2.31)$$

Durch Substitution der Differentialkoeffizienten und Übergang zu den molaren Größen unter Berücksichtigung von  $dx_1 = -dx_2$  ergibt sich für ein binäres System:

$$\frac{dg^E}{RT} = -\frac{h^E}{RT^2} dT + \frac{v^E}{RT} dP + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 . \quad (2.32)$$

Zur graphischen Überprüfung muss nun die Integration in den Grenzen  $x_1 = 0$  bis  $x_1 = 1$  durchgeführt werden.

$$\int_{g^E(x_1=0)}^{g^E(x_1=1)} \frac{dg^E}{RT} = \int_{P(x_1=0)}^{P(x_1=1)} \frac{v^E}{RT} dP - \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{h^E}{RT^2} dT + \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (2.33)$$

Im praktischen Fall liegen entweder isobare oder isotherme Daten vor, sodass jeweils ein Term der Gleichung (2.33) entfällt. Die Druckabhängigkeit des Exzessvolumens ist häufig vernachlässigbar, deswegen ist für isotherme Daten meist nur der letzte Term zu verwenden. Bei isobaren Daten muss für den interessierenden Temperaturbereich überprüft werden, ob die Temperaturabhängigkeit der Exzessenthalpie zu berücksichtigen ist. Beim Flächentest wird nun das Verhältnis  $\ln \gamma_1 / \gamma_2$  gegen  $x_1$  aufgetragen. Konsistente Messdaten ergeben sinnvolle Flächen oberhalb und unterhalb der Abszisse, die sich nach Gl. (2.33) innerhalb definierter Grenzen, z. B. 10 %, aufheben.

Eine andere Möglichkeit ist die Anpassung eines geeigneten  $g^E$ -Ansatzes an die experimentellen Messwerte ( $x_i$ ,  $y_i$ ,  $T$ ,  $P$ ). Dabei kann, z. B. nach Christiansen und Fredenslund [5], ein Legendre-Polynom verwendet werden:

$$g = \frac{G^E}{RT} = x_1(1-x_1) \sum_{k=0}^n A_k L_k(x_1) \quad \text{mit} \quad (2.34)$$

$$L_k(x_1) = \frac{[(2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1)]}{k}$$

$$L_0(x_1) = 1 \quad L_1(x_1) = 2x_1 - 1.$$

Verwendet man bei der Bestimmung der Parameter  $A_k$  des Legendre-Polynoms die Dampfzusammensetzung nicht, so können die Messdaten als konsistent betrachtet werden, wenn folgendes von Danner und Gess [6] vorgeschlagene Kriterium für die experimentell ermittelten und die mit Hilfe der bestimmten Parameter vorausberechneten Dampfzusammensetzungen erfüllt wird:

$$|y_i^{ber} - y_i^{exp}| \leq 0,01. \quad (2.35)$$

Nach einem Vorschlag von Van Ness und Isermann [7] wird das Verhältnis der gemessenen und der nach einem  $g^E$ -Ansatz (z. B. Margules, Legendre usw.) berechneten Aktivitätskoeffizienten verglichen. Entsprechend der quadratischen Abweichung dieses Fehlers kann nach Tab. 2.1 eine Einordnung vorgenommen werden, wobei der Index Eins für konsistente Daten hoher Qualität und der Index Zehn für Daten geringer Qualität verwendet wird.

$$\Delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{\gamma_1^{ber}}{\gamma_2^{ber}} - \ln \frac{\gamma_1^{exp}}{\gamma_2^{exp}} \quad (2.36)$$

**Tab. 2.1: Konsistenzklassen für VLE-Daten nach Van Ness**

Index	RMS $\Delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$
1	Bis 0,025
2	0,025 – 0,05
3	0,05 – 0,075
4	0,075 – 0,1
5	0,1 – 0,125
6	0,125 – 0,15
7	0,15 – 0,175
8	0,175 – 0,2
9	0,2 – 0,225
10	Ab 0,225

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur isotherme Daten bestimmt. Bei der Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz konnte daher der temperaturabhängige Term der Gl. (2.33) weggelassen werden. Der Beitrag des Exzessvolumens konnte gegenüber dem Beitrag der Aktivitätskoeffizienten ebenfalls vernachlässigt werden.

Alle betrachteten Datensätze wurden nach der Methode von Christiansen und Fredenslund auf thermodynamische Konsistenz überprüft und nur akzeptable Datensätze zur Bestimmung von Modellparametern verwendet.

## 2.4 Berechnung von Grenzaktivitätskoeffizienten

Zur Berechnung der Grenzaktivitätskoeffizienten der Substanz 1 im Lösungsmittel 2 kann unter isobaren Versuchsbedingungen folgender Zusammenhang genutzt werden [8]:

$$\gamma_1^\infty = \frac{\varepsilon_1^\infty P_2^S}{P_1^S} \left( 1 - \beta \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_P^\infty \right). \quad (2.37)$$

Zentrale Größe ist dabei der Anstieg der Temperatur in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration extrapoliert auf unendliche Verdünnung  $(\partial T / \partial x_1)_P^\infty$ .  $\varepsilon_i^\infty$  ist der Fugazitätskoeffizient und kann nach folgendem Zusammenhang mit Hilfe der zweiten Virialkoeffizienten  $B_{ii}$ , des zweiten Kreuzvirialkoeffizienten  $B_{ij}$ , des molaren Volumens  $v_i^L$  und der Sättigungsdampfdrücke  $P_i^S$  berechnet werden.

$$\varepsilon_1^\infty = \exp \left( \frac{(B_{11} - v_1^L)(P_2^S - P_1^S) + (2B_{12} - B_{11} - B_{22})P_2^S}{RT} \right) \quad (2.38)$$

Die Größe  $\beta$  beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes des Lösungsmittels.

$$\beta = \left( 1 - P_2^S \frac{B_{22} - v_2^L}{RT} \right) \frac{d \ln P_2^S}{dT} \quad (2.39)$$

Da die Gleichgewichtszusammensetzung der Flüssigphase  $x_1$  im Ebulliometer nicht bekannt ist, ist die Größe  $(\partial T / \partial x_1)_P^\infty$  nicht direkt zugänglich. Dohnal und Novotna [9] stellten eine Stoffbilanz für das von ihnen verwendete Ebulliometer auf, in dem sie das Verdampfungsverhältnis  $f$  sowie die relativen Dampf- und Flüssigkeitsrückhalte  $N^V$  und  $N^L$  definierten:

$$f = \dot{n}^V / \dot{n}^L \quad N^V = n^V / n \quad N^L = n^L / n. \quad (2.40)$$

Das Verdampfungsverhältnis  $f$  beschreibt das Verhältnis des Stoffmengenstromes des Dampfes  $\dot{n}^V$  zur Flüssigkeit  $\dot{n}^L$ . Der relative Rückhalt  $N^V$  beschreibt den Anteil des Kondensates im Kühler und an Glaswänden des Ebulliometers sowie des nichtkondensierten Dampfes im Verhältnis zur Gesamtstoffmenge. Der Flüssigkeitsrückhalt  $N^L$  beschreibt analog den Anteil des Flüssigkeitsfilms an Thermometer und Glaswänden im Verhältnis zur Gesamtstoffmenge. Es wird angenommen, dass das Verdampfungsver-

hältnis  $f$  und die relativen Rückhalte  $N^V$  und  $N^L$  ebulliometerspezifische Konstanten sind, da sich während einer Messung die Ebulliometerfüllung nur sehr geringfügig ändert. Mit Hilfe dieser ebulliometerspezifischen Konstanten wird es möglich, den Grenzaktivitätskoeffizienten direkt mit der globalen Zusammensetzung des Ebulliometers  $x_1^0$  zu berechnen.

$$\gamma_1^\infty = \frac{\varepsilon_1^\infty P_2^S}{P_1^S} \frac{f + 1 - \beta \left( \partial T / \partial x_1^0 \right)_P^\infty (1 - N^V + N^L f)}{f + 1 + \beta \left( \partial T / \partial x_1^0 \right)_P^\infty (f + N^V - N^L f)} \quad (2.41)$$

Dohnal und Novotna führten Kalibrierungsmessungen zur Bestimmung der ebulliometerspezifischen Konstanten durch. Es ergaben sich folgende Werte:

$$N^L = 0 \quad N^V = 0,02 \quad f = 0,06. \quad (2.42)$$

Diese Konstanten wurden durch vergleichende Untersuchungen der Grenzaktivitätskoeffizienten in den Systemen Wasser + Butanol, Methanol + 2-Butanon, Wasser + 2-Butanon, Butanol + Heptan, Wasser + Methanol, Methanol + Wasser und Toluol + Butanol mit Literaturwerten der Datensammlung von Gmehling u. a. [10] für die hier verwendeten Ebulliometer bestätigt [11] und können für die untersuchten Systeme verwendet werden. Die Verwendung der oben genannten Korrektur beinhaltet auch eine Einschränkung für die zu untersuchenden Systeme. Die relative Flüchtigkeit  $\alpha_{12} = \gamma_1 P_1^S / \gamma_2 P_2^S$  muss zwischen 0,2 und 8 liegen [11].

## 2.5 Aktivitätskoeffizientenmodelle

### 2.5.1 NRTL

Die „nonrandom two-liquid“ (NRTL) Gleichung wurde 1968 von Renon und Prausnitz [12] vorgestellt. Es wird von dem Konzept der lokalen Zusammensetzung [13] ausgegangen um die Gibbs'sche Exzessenthalpie flüssiger Mischungen zu berechnen. Nach dem Konzept der lokalen Zusammensetzung unterscheidet sich die makroskopische von der mikroskopischen Zusammensetzung. In einer binären Mischung liegen nach diesem Modell mikroskopisch betrachtet zwei Arten von Zellen vor (vgl. Abb. 2.1): Typ 1 mit

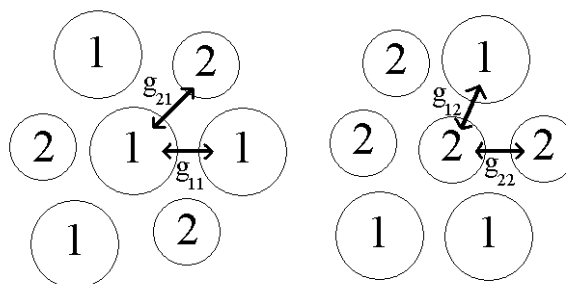


Abb. 2.1: Zellen in der flüssigen Mischung entsprechend dem „two-liquid“ Modell von Scott [14].

dem Molekül 1 im Zentrum und Typ 2 mit dem Molekül 2 im Zentrum. Dabei muss die Grenzbedingung, vorgegeben durch die makroskopische Zusammensetzung, eingehalten werden.

$g_{12}$  beschreibt die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen 1 und 2, wobei gilt:  $g_{12} = g_{21}$ . Es ergibt sich für die lokale Zusammensetzung in unmittelbarer Umgebung der Moleküle 1 und 2:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \frac{\exp(-g_{21}/RT)}{\exp(-g_{11}/RT)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\exp(-g_{12}/RT)}{\exp(-g_{22}/RT)}, \quad (2.43)$$

wobei gilt:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad \text{und} \quad x_{12} + x_{22} = 1. \quad (2.44)$$

Durch Einführung des Nonrandomness-Parameters  $\alpha_{12}$  (es gilt wieder  $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ ), der die nicht zufällige Verteilung der Moleküle in den Zellen der Mischung beschreibt, in Gl. (2.43) erhält man folgende Ausdrücke:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \frac{\exp(-\alpha_{12}g_{21}/RT)}{\exp(-\alpha_{12}g_{11}/RT)} \quad \text{und} \quad \frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\exp(-\alpha_{12}g_{12}/RT)}{\exp(-\alpha_{12}g_{22}/RT)}. \quad (2.45)$$

Die residuelle Gibbssche Energie (also der Unterschied zum idealen Gaszustand bei gleicher Temperatur, Druck und Zusammensetzung) ergibt sich durch Summation der Wechselwirkungsenergien innerhalb einer Zelle zum Zentralkmolekül:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \quad \text{und} \quad g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22}. \quad (2.46)$$

Für die reinen Komponenten ergibt sich:

$$g_{rein}^{(1)} = g_{11} \quad \text{und} \quad g_{rein}^{(2)} = g_{22}. \quad (2.47)$$

Die Gibbssche Exzessenthalpie einer binären Mischung lässt sich nun unter der Annahme berechnen, dass sie sich aus der Summe von zwei Änderungen der residuellen Gibbsschen Energie ergibt:

- I. Transfer von  $x_1$  Molekülen aus einer Zelle der reinen Komponente 1 in eine Zelle 1 der Mischung,
- II. Transfer von  $x_2$  Molekülen aus einer Zelle der reinen Komponente 2 in eine Zelle 2 der Mischung.

$$g^E = x_1(g^{(1)} - g_{rein}^{(1)}) + x_2(g^{(2)} - g_{rein}^{(2)}) \quad (2.48)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.44), (2.46) und (2.47) in Gl. (2.48) erhält man die NRTL-Gleichung:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2 \left( \frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right) \quad (2.49)$$

mit  $\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT$ ,  $\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT$ ,  $G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$  und  $G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})$ .

Durch Differentiation entsprechend Gleichung (2.20) erhält man die Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten:

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= x_2^2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left( \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right).\end{aligned}\quad (2.50)$$

Analog lässt sich für Mehrkomponentensysteme folgende Gleichung für die Gibbssche Exzessenthalpie:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad (2.51)$$

und durch Differentiation für die Aktivitätskoeffizienten herleiten:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad (2.52)$$

mit  $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT = C_{ji}/T$  und  $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})$ .

Die anpassbaren Parameter  $C_{ji}$  und  $\alpha_{ji}$  können zusätzlich als temperaturabhängig betrachtet werden.

$$\begin{aligned}C_{ji} &= C_{ji}^C + C_{ji}^T (T - 273,15 \text{ K}) \\ \alpha_{ji} &= \alpha_{ji}^C + \alpha_{ji}^T (T - 273,15 \text{ K})\end{aligned}\quad (2.53)$$

Somit erhält man zur Beschreibung des Phasengleichgewichtsverhaltens mit der NRTL-Gleichung bis zu sechs anpassbare Koeffizienten für ein binäres System. Der Parameter  $\alpha$  kann entweder mit an die Phasengleichgewichtsdaten angepasst oder nach Empfehlungen von Renon und Prausnitz für verschiedene Klassen von Stoffmischungen festgelegt werden. Wenn der Nonrandomness-Parameter  $\alpha_{12}$  den Wert Null annimmt, es sich also um eine vollständig zufällig verteilte Mischung handelt, reduziert sich die NRTL-Gleichung zum einfachsten Aktivitätskoeffizientenmodell, dem Porter-Ansatz ( $g^E/RT = Ax_1x_2$ ). Die Parameteranpassung an experimentelle Werte zeigte, dass der Nonrandomness-Parameter  $\alpha$  zwischen 0,20 bis 0,47 variiert [15].

### 2.5.2 UNIQUAC

Die „**u**niversal **q**uasi-chemical“ (UNIQUAC) Gleichung ist eine halb theoretische Gleichung zur Beschreibung der Gibbsschen Exzessenthalpie flüssiger Mischungen, die 1975 von Abrams und Prausnitz [16] veröffentlicht wurde. Die UNIQUAC-Gleichung ist die Erweiterung des quasi-chemischen Gittermodells von Guggenheim [17], in dem davon ausgegangen wird, dass eine Flüssigkeit aus Molekülen gleicher Form und Größe mit Hilfe eines dreidimensionalen Gitters beschrieben werden kann. Ein Flüssigkeitsmolekül wird in verbundene Segmente eingeteilt, welche die äquidistanten Gitterplätze des dreidimensionalen Gitters besetzen. In der UNIQUAC-Gleichung wird das Konzept der lokalen Zusammensetzung von Wilson [13] eingeführt, mit welchem Mischungen aus verschieden geformten und verschieden großen Molekülen beschrieben werden können. Es wird dazu nicht, wie im Ansatz von Guggenheim, der anzahlbezogene lokale Anteil (hergeleitet aus der Anzahl der nächsten Nachbarn) verwendet, sondern der lokale Flächenanteil.

Die Gibbssche Exzessenthalpie besteht aus einem kombinatorischen und einem residuellen Anteil.

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_{komb}^E}{RT} + \frac{g_{resi}^E}{RT} \quad (2.54)$$

In den kombinatorischen Anteil gehen die entropischen Beiträge ein, welche ihre Ursachen in der unterschiedlichen Größe und Form der beteiligten Moleküle haben. Zur Bestimmung des kombinatorischen Anteils werden nur Reinstoffgrößen benötigt.

$$\frac{g_{komb}^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.55)$$

Der durchschnittliche Segmentanteil  $\phi_i$  und der durchschnittliche Flächenanteil  $\theta_i$  lassen sich aus den van der Waals Flächen- und Volumenparametern  $r_i$  und  $q_i$  bestimmen, die auf Grundlage der von Bondi [18] angegebenen van der Waals Flächen und Volumen berechnet werden können. Die Gitterkoordinationszahl  $z$  wurde von Abrams und Prausnitz auf 10 festgelegt.

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.56)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.57)$$



Der residuelle Anteil wird von den intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt, welche mit Hilfe der anpassbaren Parameter  $\tau_{ji}$  beschrieben werden können:

$$\frac{g_{resi}^E}{RT} = -\sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \left( \sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.58)$$

mit  $\tau_{ji} = \exp(-(u_{ji} - u_{ii})/RT)$  und  $C_{ji} = (u_{ji} - u_{ii})/R$ .

Für die Aktivitätskoeffizienten, berechnet nach dem UNIQUAC-Modell, ergibt sich durch Differentiation von Gl. (2.54) nach Gleichung (2.20):

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left( \frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j - q_i \ln \left( \sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}} \quad (2.59)$$

mit  $l_i = \left( \frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ .

Somit enthält der kombinatorische Anteil zwei von der Zusammensetzung abhängige Variablen ( $\phi_i$  und  $\theta_i$ ), während der residuelle Anteil nur einen zusammensetzungsabhängigen Parameter ( $\theta_i$ ) beinhaltet. Der residuelle Anteil enthält die anpassbaren binären Parameter  $C_{ji}$ , welche nach Gl. (2.53) als linear temperaturabhängig betrachtet werden können. Für die Beschreibung des Phasengleichgewichtsverhaltens mit der UNIQUAC-Gleichung werden somit zwei Strukturparameter ( $r$  und  $q$ ) pro Komponente und bei Annahme von linearer Temperaturabhängigkeit vier adjustierbare Koeffizienten pro binäres Randsystem benötigt.

## 2.6 Zustandsgleichung ESD EOS

Die Vorhersage von Phasengleichgewichten unpolarer oder schwach polarer Stoffe kann auch mit Hilfe von Zustandsgleichungen erfolgen. Dazu wird häufig die Methode der korrespondierenden Zustände angewendet, wie z. B. bei den Zustandsgleichungen vorgestellt von Soave [19] oder von Peng und Robinson [20], welche das Phasenverhalten nicht assoziierender Mischungen mit guter Genauigkeit wiedergeben können.

Die Zustandsgleichung vorgestellt von Elliott, Suresh und Donohue [21, 22] (die Abkürzung ESD EOS steht für **E**lliott, **S**uresh, **D**onohue **E**quation of **S**tate) berücksichtigt außer den physikalischen Wechselwirkungen (also anziehende und abstoßende Kräfte zwischen den Molekülen) auch chemische Wechselwirkungen. Diese sind besonders in Systemen, in denen es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommt, bedeutungsvoll. Man unterscheidet dabei die Vorgänge Assoziation und Solvation. Assoziation beschreibt die Ausbildung von Clustern aus einer Molekülsorte Gl.

(2.60), wohingegen Solvation (auch als Kreuzassoziation bezeichnet) die Ausbildung von Aggregaten unter Beteiligung verschiedener Molekülarten meint Gl. (2.61).



Assoziation und Solvation können durch Wasserstoffbrückenbindungen, z. B. in Essigsäure oder allgemeiner formuliert in Ladungsverschiebungskomplexen, z. B. Nitrobenzen + Mesitylen ausgebildet werden. Die Bindungsenergien betragen für Wasserstoffbrückenbindungen etwa 10 – 40 kJ/mol, bei Ladungsverschiebungskomplexen liegen die Bindungsenergien in einer Größenordnung von etwa 5 kJ/mol. Somit beträgt die Bindungsenergie intermolekularer Bindungen weniger als ein Zehntel verglichen mit intramolekularen kovalenten Bindungen.

Die ESD-Zustandsgleichung hat folgende Form:

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{attract} + Z^{assoc} \quad (2.62)$$

und berücksichtigt folgende drei molekulare Beiträge explizit:

- I. Abstoßende Kräfte zwischen den Molekülen aufgrund des Eigenvolumens und den Einfluss der Abweichung von der Kugelform.
- II. Anziehende Kräfte zwischen den Molekülen aufgrund von Dispersion (London-Kräfte) und den Einfluss der Abweichung von der Kugelform.
- III. Der Einfluss durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen.

#### *I. Repulsive Kräfte*

Es gibt verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Beitrages repulsiver, d. h. abstoßender Kräfte zwischen Molekülen in Zustandsgleichungen. Die zwei bedeutendsten sind das Modell der konvexen Teilchen und das Kettenmodell. Im Modell der konvexen Teilchen werden die Moleküle als starre Körper betrachtet, was, insbesondere für größere Moleküle, nur eine Näherung darstellt. Beim Kettenmodell stellt die Berücksichtigung von Seitenketten eine Einschränkung dar. Mit Hilfe der folgenden Gleichung ist es möglich, die molekularen Simulationsergebnisse der Repulsionskräfte beider Theorien wiederzugeben:

$$Z^{rep} = \frac{4c\eta}{1 - 1,9\eta} \quad (2.63)$$

$Z^{rep}$  ist der repulsive Beitrag zum Kompressibilitätsfaktor,  $c$  ist der Formfaktor des repulsiven Terms,  $\eta$  die reduzierte Dichte, welche sich nach:

$$\eta = \frac{Nv^*}{V} \quad (2.64)$$

aus der Anzahl  $N$  der Moleküle, dem charakteristischen Größenparameter  $v^*$  und dem Volumen  $V$  der betrachteten Zelle berechnen lässt. Der Ausdruck in Gl. (2.63) ist ein Kompromiss zwischen den verschiedenen Modellen und besitzt auch Ähnlichkeiten zu dem van der Waals Repulsionsterm, beinhaltet aber zusätzlich den Formfaktor  $c$ . Dadurch kann die Beschreibung der Simulationsdaten für die Modelle konvexer Teilchen und Ketten stark verbessert werden. Der Gültigkeitsbereich von Gl. (2.63) liegt bei reduzierten Dichten  $\eta < 0,40$ , dies entspricht reduzierten Temperaturen oberhalb  $T_r = T/T_c > 0,45$  und bedeutet somit keine Anwendungseinschränkung.

## II. Attraktive Kräfte

Die Entwicklung des attraktiven Terms der ESD-Zustandsgleichung erfolgt auf der Basis des Kastenpotentials unter Erweiterung um den Einfluss der Abweichung von der Kugelform. Die Berechnungsformel des attraktiven Beitrags vom Kompressibilitätsfaktor lautet:

$$Z^{att} = -\frac{z_m q \eta Y}{1 + k_1 \eta Y} . \quad (2.65)$$

Hierbei ist  $q$  der Formfaktor des attraktiven Terms. Der Energieparameter des attraktiven Terms  $Y$  berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$Y = \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - k_2 , \quad (2.66)$$

wobei  $\varepsilon$  die Tiefe des Kastenpotentials der attraktiven Wechselwirkung und  $k$  die Boltzmann-Konstante ist.  $z_m$ ,  $k_1$  und  $k_2$  sind Konstanten der Zustandsgleichung, die durch Analyse von Dampfdruckdaten kugelförmiger Moleküle bestimmt wurden. Die Berücksichtigung der Abweichung von der Kugelform im attraktiven Term wird durch Multiplikation der Beiträge der kugelförmigen Moleküle mit dem Formfaktor  $q$  erreicht. Um die Anzahl der signifikanten Parameter so gering wie möglich zu halten, wurde folgende Korrelation für den Formfaktor des repulsiven Terms in Abhängigkeit von dem des attraktiven Terms gefunden:

$$q = 1 + k_3(c - 1) , \quad (2.67)$$

d. h., die Abweichung von der Kugelform hat auf den attraktiven Term einen um den Faktor  $k_3$  stärkeren Einfluss als auf den repulsiven Term. Gl. (2.67) wurde ebenfalls durch Analyse von Dampfdruckdaten verschiedener Kohlenwasserstoffe bestimmt. Es werden genaue Ergebnisse bei Werten von  $k_3$  zwischen 1,90 und 1,95 erreicht. Um in der weiteren Herleitung eine Vereinfachung zu erhalten, wurde  $k_3$  zu 1,90476 festgelegt.

### III. Assoziative Kräfte

Elliott u. a. [21] gehen bei der Herleitung des Assoziationsterms vom chemischen Ansatz aus. Dieses Modell lässt sich auch für nichtkugelförmige Moleküle anwenden, sodass ein allgemeiner Ansatz erhalten wird. Der chemische Ansatz beruht auf der Annahme, dass Assoziation als reaktives Gleichgewicht der Form:



dargestellt werden kann. Es wird also die Bildung von Ketten, d. h. Dimeren, Trimeren, Tetrameren und höheren Oligomeren beschrieben. Unter Verwendung einiger Annahmen wird folgender Ausdruck für den Beitrag der Assoziation zum Kompressibilitätsfaktor erhalten:

$$Z^{assoc} = -\frac{1 - x_M}{1 - 1,9\eta} \quad (2.69)$$

$x_M$  ist dabei der Anteil an Monomer (chemische Theorie), welcher identisch mit dem Anteil der nicht an Seite A gebundenen Assoziationsstellen  $X^A$  (Störungstheorie) ist (siehe weiter unten). Der Monomeranteil lässt sich wie folgt mit Hilfe des charakteristischen Assoziationsparameters  $\alpha$  berechnen:

$$x_M = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4\alpha}} \quad (2.70)$$

Bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Zur Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit lässt sich die van't Hoffsche Reaktionsisobare heranziehen. Demnach ergibt sich der charakteristische Assoziationsparameter  $\alpha$  aus der Enthalpie  $H$  und dem Bindungsvolumen  $K'_a$  der Wasserstoffbrückenbindungen:

$$\alpha = \frac{\eta}{1 - 1,9\eta} K'_a \exp \left[ H \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \right] \quad \text{mit} \quad H = \left( \frac{\Delta H_{T_c}^0}{RT_c} - \frac{\Delta C_p}{R} \right) \quad (2.71)$$

$\Delta H_{T_c}^0$  ist dabei die Standardbildungsenthalpie der Assoziation am kritischen Punkt. Es zeigte sich, dass besonders die Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten sehr empfindlich auf die Festlegung der Änderung der Wärmekapazität durch Assoziation  $\Delta C_p$  reagiert. Deswegen wurde die ursprüngliche Annahme  $\Delta C_p = -R$  revidiert und der Vergleich mit der Störungstheorie nach Wertheim [23-26] ergab folgenden Ausdruck:

$$\frac{\Delta C_p}{R} = \frac{\varepsilon_{HB}/RT_c - 1 - \ln T_r}{1/T_r - 1 - \ln T_r} \quad (2.72)$$

Die Formel zur Berechnung des charakteristischen Assoziationsparameters  $\alpha$  nimmt dadurch folgende Form an:

$$\alpha = \frac{\eta}{1-1,9\eta} K^{AD} \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_{HB}}{RT}\right) - 1 \right]. \quad (2.73)$$

Zur Berechnung von  $\alpha$  werden somit die Reinstoffparameter Tiefe des Kastenpotentials der Assoziation  $\varepsilon_{HB}$  und das Assoziationsvolumen  $K^{AD} = K_{AB}/v^*$  benötigt. Die exakte Gleichheit des chemischen und des physikalischen Ansatzes (siehe unten) für die Assoziation durch Gl. (2.72) ergibt sich durch die Annahme der einfachen Gleichung für den Repulsionsterm Gl. (2.63). Die Genauigkeit der Berechnung von Phasengleichgewichten, besonders in Systemen Wasser + Kohlenwasserstoff, konnte stark verbessert werden.

Es ist ebenfalls möglich den Assoziationsterm der ESD-Zustandsgleichung mit Hilfe eines physikalischen Potentialmodells für die Assoziation herzuleiten. Hierzu wird ein Ansatz aus der statistischen Mechanik, die Störungstheorie von Wertheim [23-26], verwendet. In dieser wird davon ausgegangen, dass die Potentiale der Assoziation nur kurzreichweitig sind und längerreichweitige Beiträge vernachlässigt werden können. Für die Herleitung des Monomeranteils aus der Störungstheorie ist der Anteil der nicht an Seite A gebundenen Assoziationsstellen  $X^A$  unter der Annahme, dass jedes Molekül zwei Assoziationsstellen hat, Ausgangspunkt:

$$X^A = \frac{N_T}{N_0} = \left( 1 + N_A \sum X^B \rho_0 \Delta_{AB} \right)^{-1}. \quad (2.74)$$

$N_T$  bezeichnet die wahre Teilchenanzahl in der Mischung aus Monomeren, Dimeren, Trimeren und weiteren Oligomeren,  $N_0$  ist die Teilchenanzahl ohne Berücksichtigung der Assoziation,  $N_A$  ist die Avogadro-Konstante,  $X^B$  ist der Anteil der nicht an Seite B gebundenen Assoziationsstellen,  $\rho_0$  ist die Dichte ohne Berücksichtigung der Assoziation und  $\Delta_{AB}$  die Assoziationsstärke. Mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktion  $g^{(\sigma)}$ , welche sich aus dem Kompressibilitätsfaktor des Repulsionsterms berechnen lässt:

$$g^{(\sigma)} = \frac{Z_0^{rep}}{4\eta_0} = \frac{c}{1-1,9\eta_0}, \quad (2.75)$$

wird folgender Ausdruck für das Produkt aus Dichte und Assoziationsstärke erhalten:

$$\rho_0 \Delta_{AB} = \rho_0 g^{(\sigma)} \left( \exp\left(\frac{\varepsilon_{HB}}{RT}\right) - 1 \right) K_{AB}. \quad (2.76)$$

Es ergibt sich:

$$\alpha = \rho_0 \Delta_{AB} = \frac{\eta_0}{1 - 1,9\eta_0} K^{AD} \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_{HB}}{RT}\right) - 1 \right]. \quad (2.77)$$

Wasser könnte physikalisch korrekter auch als Molekül mit vier Assoziationsstellen aufgefasst werden. Es bildet im festen Zustand vier Wasserstoffbrückenbindungen aus, d. h., es liefert als Donator zwei Wasserstoffatome und dient als Akzeptor für zwei Wasserstoffatome benachbarter Wassermoleküle. Im flüssigen Zustand wird diese feste Struktur teilweise aufgelöst. Massenspektrometrische Untersuchungen an Wasser-Trimethylaminkomplexen von Wei u. a. [27] zeigten, dass Wasser immer nur drei Wasserstoffbrückenbindungen gleichzeitig ausbildet (zwei Akzeptorstellen und eine Donatorstelle oder eine Akzeptorstelle und zwei Donatorstellen).

In der Literatur sind inzwischen zahlreiche Arbeiten mit einer unterschiedlichen Anzahl an Assoziationsstellen für Wasser veröffentlicht worden, z. B. zwei und vier Assoziationsstellen bei der Verwendung von PC-SAFT [28, 29]; zwei, drei oder vier Assoziationsstellen bei der Verwendung von CPA [29-31]. Bei PC-SAFT [32] (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) und CPA [33] (Cubic Plus Association – Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung kombiniert mit dem Assoziationsterm) handelt es sich um Zustandsgleichungen, bei denen die Assoziation ebenfalls nach der Störungstheorie nach Wertheim beschrieben wird.

Die Auswirkungen der Anwendung einer unterschiedlichen Anzahl von Assoziationsstellen wurden von Suresh und Elliott [22] untersucht. Obwohl die Beschreibung von Wasser mit vier Assoziationsstellen für den Reinstoff Vorteile ergab, konnten Phasengleichgewichte in Wasser + Kohlenwasserstoffsystemen nur mit Einführung weiterer anpassbarer Parameter beschrieben werden. Die Berechnungsergebnisse bei Verwendung von zwei oder drei Assoziationsstellen waren sehr ähnlich. Obwohl die Phasengleichgewichtsberechnung in Wasser + Kohlenwasserstoffsystemen immer noch eine Herausforderung darstellt, konnten verlässliche Berechnungsergebnisse erhalten werden. Um ein möglichst einfaches Berechnungsmodell zu erhalten, wird von den Autoren der ESD-Zustandsgleichung die generelle Verwendung des Zwei-Seitenmodells empfohlen.

In Systemen, in denen neben Assoziation auch Solvation auftritt (Mischungen mit mindestens zwei assoziierenden Komponenten), muss auch die Assoziationsstärke der Solvate bestimmt werden. Hierfür wird von Suresh und Elliott [22] folgende Näherung vorgeschlagen:

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\alpha_{ii}\alpha_{jj}} . \quad (2.78)$$

Dies bedeutet, dass in den hier untersuchten Systemen aus Aminen und Wasser den Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$  und  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  der gleiche Kreuzassoziationsparameter zugeschrieben wird oder anders ausgedrückt, dass es sich um den mittleren Kreuzassoziationsparameter handelt.

Für den Kompressibilitätsfaktor der ESD-Zustandsgleichung ergibt sich somit:

$$Z = 1 + Z^{\text{rep}} + Z^{\text{attract}} + Z^{\text{assoc}} = 1 + \frac{4\langle c_M \eta \rangle}{1 - 1,9\eta} - \frac{z_m \langle q_M Y_M \eta \rangle}{1 + k_1 \langle Y \eta \rangle} - \frac{1 - x_M}{1 - 1,9\eta} . \quad (2.79)$$

Der Index  $M$  bedeutet, dass es sich um die Reinstoffgrößen der Monomere handelt. Um die ESD-Gleichung für Mischungen anzuwenden, werden die Lorentz-Berthelot Mischungsregeln für den Größenparameter  $v^*$  bzw.  $b$ , die Formparameter des repulsiven  $c$  und attraktiven  $q$  Terms und die Wechselwirkungsenergie des dispersiven Terms  $\varepsilon_{ij}$  angewendet:

$$\begin{aligned} b &= v^* N_A = \sum_i x_i b_i , \\ c &= \sum_i x_i c_i , \\ q &= \sum_i x_i q_i \text{ und} \\ \varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \cdot (1 - k_{ij}) . \end{aligned} \quad (2.80)$$

Für die Anwendung in der Mischung ergibt sich:

$$\begin{aligned} \eta &= b\rho = \left( \sum_i x_i b_i \right) \rho , \\ \langle c \eta \rangle &= cb\rho = \rho \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_i c_j + b_j c_i}{2} , \\ Y_{ij} &= \exp(\varepsilon_{ij}/kT) - k_2 , \\ \langle q Y \eta \rangle &= \rho \langle q Y b \rangle = \rho \sum_i \sum_j x_i x_j Y_{ij} \frac{(b_i q_j + b_j q_i)}{2} \text{ und} \\ \langle Y \eta \rangle &= \rho \langle Y b \rangle = \rho \sum_i x_i b_i Y_i . \end{aligned} \quad (2.81)$$

Für ein binäres System ergibt sich somit ein anpassbarer Parameter  $k_{ij}$ , welcher durch Minimierung der Fehlerfunktion bestimmt werden kann. Durch Einführung einer linearen Temperaturabhängigkeit können bis zu zwei anpassbare Koeffizienten erhalten werden.

$$k_{ij} = k_{ij}^C + k_{ij}^T (T - 298,15K) \quad (2.82)$$

Die so erhaltene Zustandsgleichung ist für nicht assoziierende Stoffe kubisch, es lässt sich somit die Methode der korrespondierenden Zustände verwenden. Die Bestimmung der ESD EOS Reinstoffparameter ( $c$ ,  $\varepsilon/k$ ,  $b$ ) kann daher nach Gl. (2.83) mit Hilfe der kritischen Größen  $T_c$ ,  $P_c$  und dem azentrischen Faktor  $\omega$  erfolgen.

$$\begin{aligned} c &= 1,0 + 3,535\omega + 0,533\omega^2 \\ \frac{\varepsilon}{k} &= T_c \frac{1,000 + 0,945(c-1) + 0,134(c-1)^2}{1,023 + 2,225(c-1) + 0,478(c-1)^2} \\ b &= v^* N_A = \frac{RT_c}{P_c} \frac{0,0312 + 0,087(c-1) + 0,008(c-1)^2}{1,0000 + 2,455(c-1) + 0,732(c-1)^2} \end{aligned} \quad (2.83)$$

Für assoziierende Stoffe werden die Reinstoffparameter ( $c$ ,  $\varepsilon/k$ ,  $b$  sowie  $\varepsilon_{HB}/RT_c$ ,  $K_{AB}/v^*$  zur Charakterisierung der Assoziation) direkt an den Verlauf der Dampfdruck- und der Dichtekurve in dem Temperaturbereich von  $T_r = 0,45$  bis  $0,9$  angepasst (siehe Kapitel 5.1).

Die ESD-Gleichung berücksichtigt explizit die Einflüsse der Molekülform. Daher lässt sich das Phasengleichgewichtsverhalten größerer Moleküle (z. B. Methan + langkettiger Ester) [34] und sogar von Polymeren (z. B. Kohlenwasserstoff + Polymer) [35] ohne weitere Modifikation beschreiben.

Die ESD-Gleichung wurde auf Basis der Ergebnisse der Molekularsimulation entwickelt. Daher sollten die zugrundeliegenden Eigenschaften, wie Molekülgröße und -form und Wasserstoffbrückenbindungen, zu einer physikalisch korrekten Beschreibung führen.



### 3 Experimentelles

#### 3.1 Reinheit der verwendeten Substanzen

Toluen, Anilin und Cyclohexylamin wurden in p. A. Qualität von Acros Organics BVBA (Belgien) erworben. Toluen und Anilin konnten vor der Verwendung unter Argon-Atmosphäre über eine Glockenbodenkolonne (20stufig) im Rückfluss rektifiziert werden. Auf die Destillation von Cyclohexylamin wurde aufgrund der Reaktivität mit Kohlenstoffdioxid aus der Luft und mit den Dichtungen der Destillationsanlage verzichtet. Außerdem zeigte die gaschromatische Untersuchung, dass diese Substanz eine hohe Reinheit aufwies. Die Stoffe wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelagert. Alle Reinheiten der Substanzen wurden gaschromatographisch überprüft, außerdem wurden gemessene Brechungsindizes  $n_D$  und Dichten  $\rho$  mit Literaturwerten verglichen. Die Restwassergehalte wurden durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Alle Parameter sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

**Tab. 3.1: Charakterisierung der verwendeten Substanzen.**

Substanz	Reinheit	Wassergehalt	$T/^{\circ}\text{C}$	$n_D$		$\rho/[\text{g}/\text{cm}^3]$	
	GC %	KFT %		exp.	Lit. [36]	exp.	Lit. [36]
Toluen	99,8	0,01	20	1,4960	1,4961	0,86678	0,8668
Anilin	99,5	0,03	20	1,5862	1,5863	1,02172	1,0217
CHA	99,9	0,10	15	1,4624	1,4625		
			30			0,85768	0,85782 [37]

Reinstwasser Typ I (DIN ISO 3696) wurde einer Milli-Q Academic Aufbereitungsanlage der Firma Millipore GmbH Schwalbach entnommen. Der spezifische Widerstand ist größer als 18,2 M $\Omega$ cm (Leitfähigkeit < 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), der Kohlenstoffgehalt (TOC) liegt bei 5 – 10 ppb.

#### 3.2 Bestimmung von Exzessvolumina

Zur Bestimmung der Exzessvolumina wird die Dichte binärer Stoffmischungen bei verschiedenen Zusammensetzungen bestimmt. Die Dichtemessung erfolgte mit dem Biegeschwinger DMA 58 der Firma Anton Paar, Österreich, im homogenen Bereich unter Normaldruck bei konstanter Temperatur (meist 30  $^{\circ}\text{C}$ ).

Die Exzessvolumina  $v^E$  können nach folgendem Zusammenhang aus den gemessenen Dichten  $\rho$  und Reinstoffdichten  $\rho_i$  unter Verwendung der Zusammensetzungen  $x_i$  und Molmassen  $M_i$  bestimmt werden:

$$v^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} . \quad (3.1)$$

Um den Verlauf der Exzessvolumina im binären System zu beschreiben, wird häufig der Redlich-Kister-Ansatz verwendet:

$$v^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (x_1 - x_2)^{i-1} . \quad (3.2)$$

Die angepassten Redlich-Kister-Parameter sind zusammen mit den experimentellen Daten im Anhang angegeben (Tab. A 1 und Tab. A 2).

Die Dichte wird mit einer Genauigkeit von 0,00002 g/cm<sup>3</sup> bei einer Temperaturkonstanz von 0,01 K bestimmt. Bei einer angenommenen Ungenauigkeit des Molenbruches der Proben von 0,0002 ergibt sich für das Exzessvolumen laut Fehlerfortpflanzung eine Abweichung von maximal 0,010 cm<sup>3</sup>/mol.

### 3.3 Messung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

Die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte können nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt werden. Zum einen kann eine Stoffmischung mit einer Gesamtzusammensetzung, welche im heterogenen Gebiet liegt, in eine temperierbare Zelle (vgl. Abb. 3.1) gegeben werden.

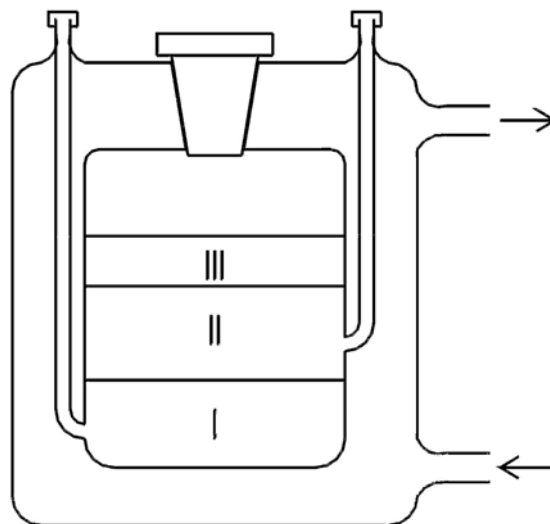


Abb. 3.1: LLE-Zelle zur Bestimmung von Konnoden oder Dreiphasengebieten.

In dieser Zelle wird die Stoffmischung für vier Stunden mit Hilfe eines Magnetrührers intensiv durchmischt, um die Gleichgewichtseinstellung zwischen den verschiedenen

Phasen zu ermöglichen. Anschließend wird der Rührer ausgeschaltet um eine vollständige Phasentrennung zu ermöglichen (Dauer mindestens vier Stunden). Die Messzelle hat Probenahmeöffnungen in verschiedenen Höhen, sodass aus bis zu drei Phasen mit einer Spritze Proben entnommen werden können, ohne andere Phasen durchstechen zu müssen. Die Zusammensetzung der Phasen wird analytisch bestimmt. Diese Methode wird zur Messung von Konnoden und Dreiphasengebieten verwendet.

Eine weitere Methode der Bestimmung des LLE ist die Aufnahme der Binodalkurve durch Trübungstitrations. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 3.2 dargestellt.

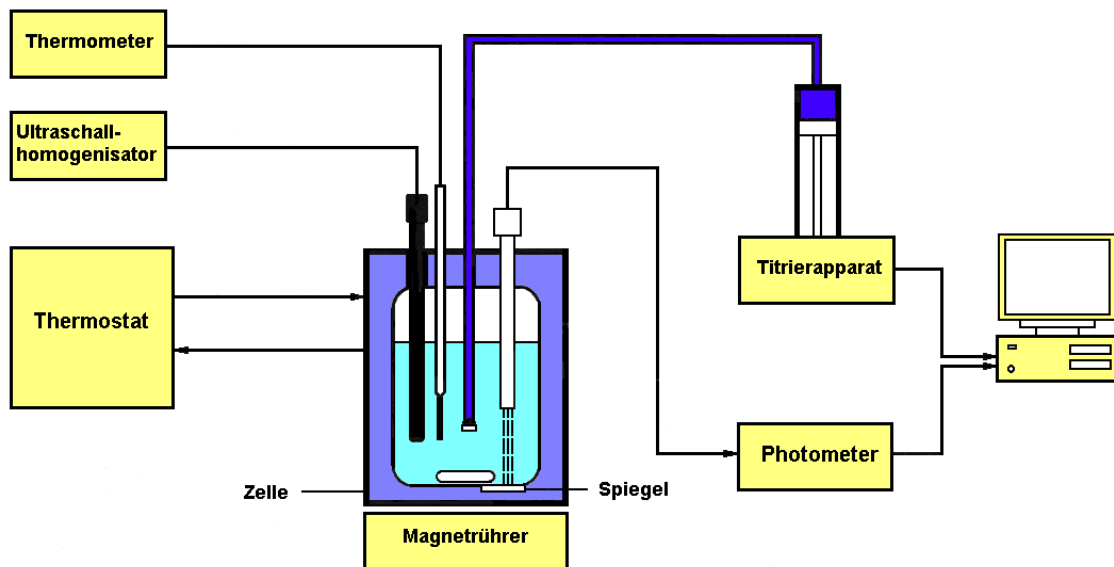


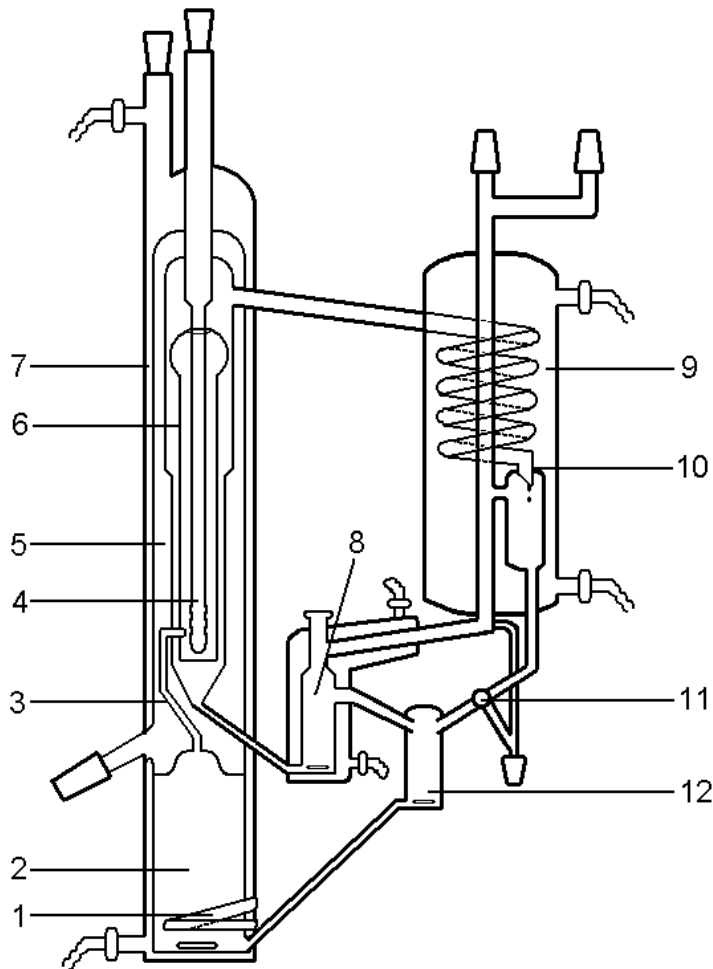
Abb. 3.2: Trübungstitrations, Schematischer Versuchsaufbau.

In der temperierbaren Messzelle wird die homogene Phase vorgelegt. Außerdem befinden sich in der Messzelle ein Rührer, ein Thermometer, eine Bürettenspitze, ein Ultraschallhomogenisator und die Photosonde. Die Zugabe der begrenzt mischbaren Komponente erfolgt mit Hilfe des automatischen Titrierapparates. Das Lösen der zudosierten Komponente wird durch ständiges Rühren und nötigenfalls den Einsatz von Ultraschall beschleunigt. Vom PC wird während der Titration der Verlauf der Lichtdurchlässigkeit der Lösung aufgezeichnet und kann nach Versuchsabschluss ausgewertet werden. Die Temperatur wird während des gesamten Versuches konstant gehalten.

Die Genauigkeit der bestimmten Messwerte hängt zu einem gewissen Grade vom untersuchten System ab, ist in jedem Fall jedoch besser als 0,5 Mol-%.

### 3.4 Messung von Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichten

Die Messung der Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte erfolgt nach der dynamischen Methode. Es wurde eine in unserer Forschungsgruppe modifizierte Umlaufapparatur [38] nach Röck und Sieg [39] verwendet.



**Abb. 3.3: Modifizierte Umlaufapparatur nach Röck und Sieg.**

**1, Heizwendel; 2, Siedekammer; 3, Cottrell-Rohr; 4, Temperaturfühler; 5, Vakuummantel; 6, Flüssigkeitsabscheider; 7, Silikonölmantel; 8, Probenahmegefäß für Flüssigkeit; 9, Kondensationsteil; 10, Tropfenzähler; 11, Dreiwegehahn; 12, Mischkammer.**

Abbildung 3.3 zeigt die verwendete Gleichgewichtsapparatur. In die Siedekammer, welche ein Volumen von ca. 200 cm<sup>3</sup> hat, wird die zu untersuchende Substanz eingefüllt. Der Füllstand reicht dabei bis kurz vor den Ansatz des Cottrell-Rohres. Die Heizwendel befindet sich in einem eingearbeiteten Glasrohr, welches eine gesinterte Oberfläche zur Unterstützung der Blasenbildung hat. Die aufsteigenden Dampfblasen reißen nun durch das Cottrell-Rohr Flüssigkeit mit sich, sodass ein Gemisch aus Flüssigkeit und Dampf zur Temperaturmessstelle gefördert wird. Um zu verhindern, dass Flüssigkeit vom weiter aufsteigenden Dampf mitgerissen wird, ist im oberen Teil des Dampfraumes der Querschnitt erweitert und außerdem ein Flüssigkeitsabscheider eingebaut. Der Dampf wird im Kondensationsteil kondensiert, wobei die Menge des abfließenden Kondensates mit Hilfe des Tropfenzählers beurteilt werden kann. Das Kondensat passiert nun den Dreiwegehahn, fließt in die Mischkammer und anschließend zurück in die Siedekammer. Die Flüssigkeit läuft am Thermometer ab, dann weiter in das Probenahmegefäß

und schließlich über die Mischkammer zurück in die Siedekammer. Siedekammer, Probenahmegefäß und Mischkammer sind mit einem Magnetrührer ausgestattet, um eine weitgehende Homogenisierung zu gewährleisten. Die Mischkammer bietet den Vorteil, dass die zurückfließenden Ströme von Dampf und Flüssigkeit gemischt und damit der Zusammensetzung der Siedekammer angeglichen werden. Dies ist besonders in Systemen mit großen Unterschieden der Phasenzusammensetzung oder bei heterogenen Kondensaten von Bedeutung, um ein gleichmäßiges Siedeverhalten zu gewährleisten.

Mit Hilfe eines Thermostaten wird die Temperatur des Silikonölmantels knapp unter der Siedetemperatur der Mischung eingestellt und gehalten. Außerdem wird die Wärmeübertragung zum Dampfraum durch den Vakuummantel sehr gering gehalten. Da Schliffe, die Substanzkontakt haben, nicht gefettet werden können, werden PTFE Dichtringe verwendet. Der Dreiwegehahn ist mit einem PTFE-Hahn-Küken ausgestattet.

Ist der Gleichgewichtszustand erreicht, so kann der Dreiwegehahn geöffnet werden. Das Kondensat fließt nun nicht mehr in die Mischkammer, sondern in ein Probenahmegefäß, welches über einen NS 10 Schliff angeschlossen ist. Es können ca. 3 ml Probe entnommen werden, ohne das Gleichgewicht merklich zu stören. Nach Belüftung der Anlage

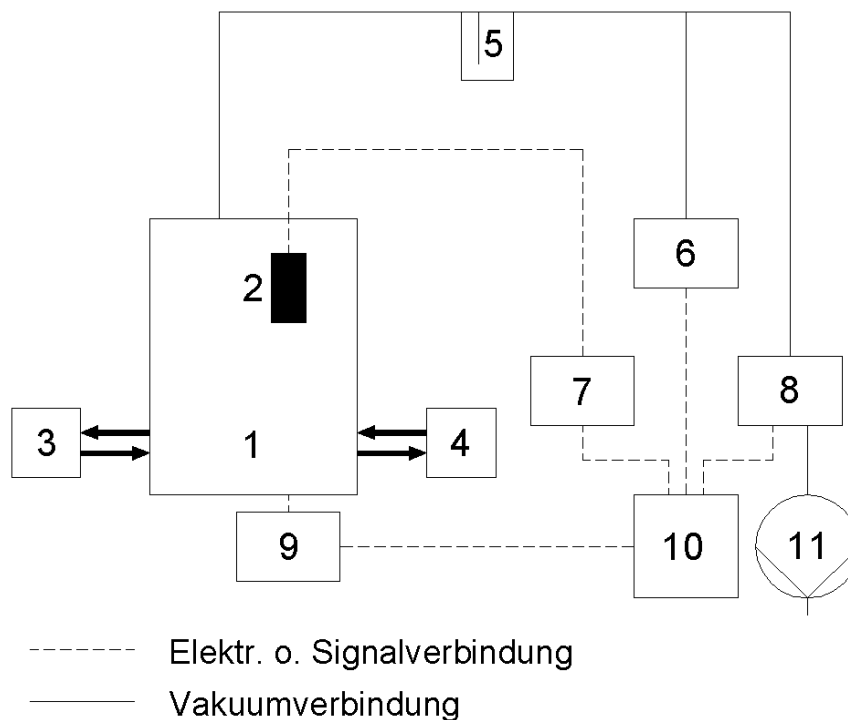


Abb. 3.4: Schema der peripheren Ausrüstung des VLE-Messstandes.

1, Umlaufapparatur; 2, PT 100 Temperaturfühler; 3, Thermostat des Siedeteils; 4, Thermostat des Kühlteils; 5, Kühlfalle; 6, Drucksensor (DPI 142 von GE Sensing GmbH); 7, Multimeter (2700 von Keithley Instruments); 8, Druckregler (DPI 520 von GE Sensing GmbH); 9, Wechselspannungsquelle (EAC/MT/SL 500 von Euro Test System electronic GmbH); 10, PC; 11, Drehschieberpumpe.

mit Argon kann unter Argonspülung die Flüssigkeitsprobe aus dem Sammelgefäß entnommen werden. Anschließend kann die Bruttozusammensetzung in der Gleichgewichtsapparatur variiert und eine neue Messung gestartet werden.

Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau des VLE-Messstandes. An die Umlaufapparatur sind die entsprechenden Thermostaten angeschlossen und der Temperaturfühler ist eingesetzt. Das Messsignal des Temperaturfühlers wird vom Multimeter erfasst. Die Kühlfalle wird mit einer Ethanol/Trockeneis-Kältemischung auf unter  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten, um möglicherweise in der Umlaufapparatur nicht vollständig kondensierte Bestandteile auszufrieren und somit eine Verunreinigung der Druckmess- und Regeltechnik auszuschließen.

### **3.4.1 Genauigkeit von Druck- und Temperaturmessung**

Der Druck wurde mit dem Präzisionsdruckmessgerät DPI 142 der Firma GE Sensing GmbH, Bad Nauheim, gemessen. Die Genauigkeit wird vom Hersteller mit 0,01 % FS, d. h. 0,01 % vom Endwert, also 13,1 Pa angegeben.

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Pt 100 Widerstandsthermometer der Firma Newport Electronics GmbH, Deckenpfronn. Die Genauigkeit wird vom Hersteller nach DIN EN 60751 mit 1/10 Klasse B, d. h. mit  $\Delta T = 0,03\text{ }^{\circ}\text{C} + 0,0005 \cdot |t|$ , wobei  $|t|$  der Betrag der Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$  ist, angegeben. Bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt die Genauigkeit demnach 0,06 K und bei  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  0,075 K, wobei die Auflösung des Messsystems deutlich höher liegt.

Die angeführten Messwerte für Temperatur und Druck ergeben sich durch Mittelwertbildung über einen Zeitraum von mindestens 20 Minuten. Es kann die Gleichgewichtseinstellung angenommen werden, wenn innerhalb dieser Zeit die Temperatur nicht mehr als 0,02 K um die Solltemperatur schwankt und der Druck sich maximal im Bereich von 0,02 kPa um seinen Mittelwert bewegt.

Für die Genauigkeit der Messwerte wird daher 0,08 K für die Temperatur und 0,05 kPa für den Druck angegeben.

### **3.4.2 Anlagensteuerung**

Das Programm VLE zur Steuerung der Anlage und Erfassung der Messwerte Druck und Temperatur mit dem PC wurde unter der Programmierumgebung TestPoint von ©CEC Capital Equipment Corporation erstellt. Das Multimeter, der Drucksensor, der Druckregler und der Leistungssteller sind an einen PC über eine GPIB IEEE 488 Schnittstelle angeschlossen. Die aufgezeichneten Messwerte werden mittels Dynamic Data Exchange

(DDE) von TestPoint an Microsoft Excel zur späteren Auswertung übertragen. Mit der entwickelten Software ist es möglich isotherme oder isobare Messungen durchzuführen. Abb. 3.5 zeigt die Benutzeroberfläche des entwickelten Programms für den komplizierteren Fall der isothermen Messung.

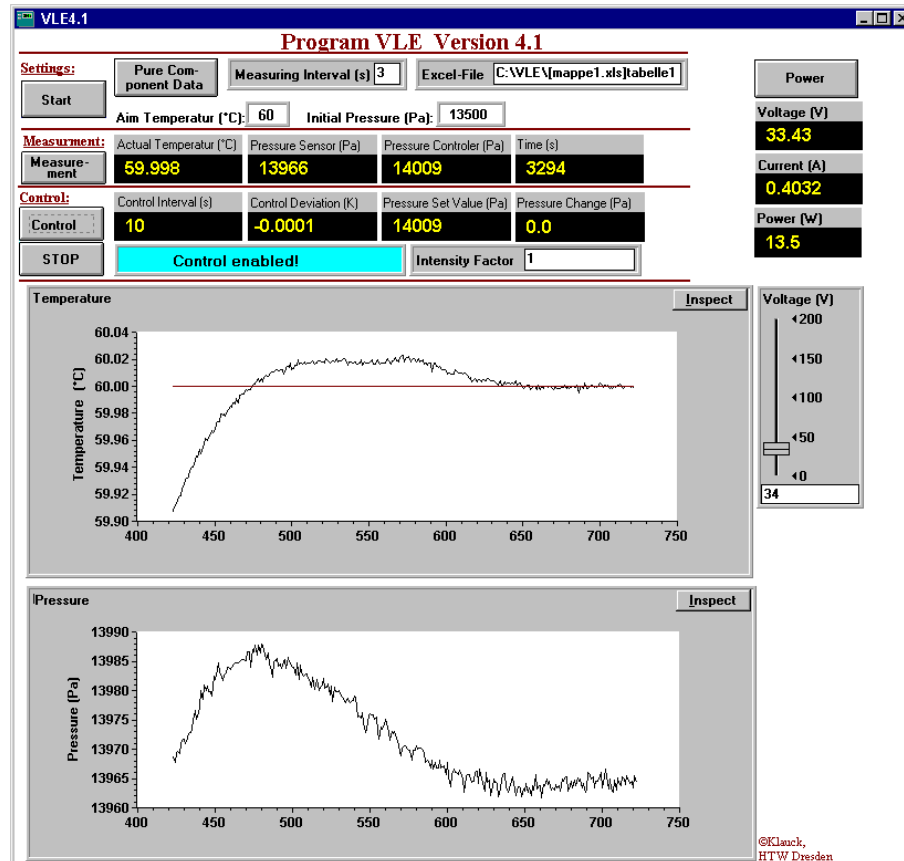


Abb. 3.5: Benutzeroberfläche des Programms VLE zur isothermen Regelung.

Zu Beginn einer Messung müssen nach dem Drücken der Schaltfläche „Pure Component Data“ die Reinstoffparameter eingegeben werden, welche für den isothermen Regelalgorithmus (siehe Abschnitt 3.4.3) benötigt werden. Die Messtemperatur und der Startdruck werden vom Anwender spezifiziert und der Messvorgang wird durch Drücken der Schaltfläche „Start“ initiiert. Nun wird das Messsystem durch den Druckregler auf den angegebenen Startdruck evakuiert. Mit Hilfe des Schiebereglers „Voltage“ kann die Spannung so eingestellt werden, dass die zu untersuchende Mischung zum Sieden gebracht wird. Die aktuell abgegebene Heizleistung kann durch Drücken der Schaltfläche „Power“ gemessen und zur Anzeige gebracht werden. Nach dem Drücken der Schaltfläche „Measurement“ wird der Messzyklus initiiert. Im Intervall, angegeben in „Measuring Interval“ (standardmäßig auf drei Sekunden gesetzt), werden von den Messgeräten der aktuelle Druck und die Temperatur abgefragt. In den Diagrammen „Temperature“ und „Pressure“ kann nun der Temperatur- und Druckverlauf verfolgt

werden. Außerdem werden ab diesem Zeitpunkt alle Messwerte in eine Excel-Tabelle (angegeben in „Excel-File“) übertragen. Abgesehen von den Druckschwankungen, verursacht durch das unregelmäßige Sieden zu Beginn der Messung, bleibt der Druck im momentanen Prozessstatus konstant.

Erreicht das System eine relativ konstante Siedetemperatur (nach ca. 30 min), kann die Schaltfläche „Control“ gedrückt werden, um mit der isothermen Regelung zu beginnen. Zusätzlich zu dem Messzyklus wird jetzt ein Regelzyklus durchgeführt. Aus der aktuellen Regelabweichung (d. h. der Temperaturdifferenz zwischen aktueller Temperatur und gewünschten Messtemperatur) wird ein neuer Druckwert ermittelt, welcher durch den Druckregler im System eingestellt wird. Dies geschieht regelmäßig in einem von der Temperatur abhängigen Zeitintervall entsprechend Tab. 3.2.

**Tab. 3.2: Abhängigkeit der Abtastzeit von der Temperaturdifferenz.**

$\Delta T$	Abtastzeit
$ \Delta T  \geq 2 \text{ K}$	60 s
$0,25 \text{ K} \leq  \Delta T  < 2 \text{ K}$	30 s
$ \Delta T  < 0,25 \text{ K}$	10 s

Diese Staffelung hat sich als sinnvoll erwiesen, da bei höherer Temperaturabweichung eine größere Druckänderung während eines Regelzyklus vorgegeben wird. Wegen dieser größeren Druckänderung muss auch eine größere Temperaturänderung stattfinden. Da es sich aber um ein träges Messsystem handelt, ist keine Sprungantwort der Temperatur möglich, und es stellt sich nur allmählich die zu dem aktuellen Druckwert thermodynamisch korrekte Temperatur ein. Bei kleineren Abweichungen von der Solltemperatur sind die Druckänderungen niedriger und die Temperatur kann den Druckänderungen schneller folgen, weswegen ein kürzerer Regelzyklus möglich ist. Durch die schrittweise Änderung des Systemdruckes wird sukzessiv die Systemtemperatur der Solltemperatur angenähert.

Ist die Temperatur über einen Zeitraum von 20 min innerhalb der Grenzen  $|\Delta T| < 0,02 \text{ K}$  konstant, wird angenommen, dass das Gleichgewicht erreicht worden ist. Nun kann die Kondensatprobe abgenommen werden. Durch anschließendes Drücken der Schaltfläche „Stop“ wird die Heizleistung auf null Watt gebracht und der Druckregler deaktiviert. Anschließend kann die Anlage mit Argon belüftet und Flüssigphase entnommen werden.

Für isobare Messungen vereinfacht sich das Regelprogramm deutlich. Da der gewünschte Druck direkt mit Hilfe des Druckreglers im System vorgegeben werden



kann, entfällt ein Soll-Ist-Wertvergleich und die regeltechnische Aufgabe reduziert sich auf eine Steuerung. Alle weiteren Programmläufe inkl. Messwerterfassung und -speicherung erfolgen analog zum isothermen Programm.

### 3.4.3 Isotherme Regelung

Die Messung von Phasengleichgewichtsdaten soll häufig im gesamten Konzentrationsbereich bei konstanter Siedetemperatur, d. h. isotherm erfolgen. Die Siedetemperatur stellt sich im Gleichgewicht entsprechend des Systemdruckes ein und lässt sich nicht durch Variation anderer Parameter, wie z. B. der Heizleistung regeln. Ein Problem bei der Automatisierung dieser Messaufgabe ist, dass der Siededruck einer Mischung bei der gewünschten Messtemperatur unbekannt ist, sodass ein Näherungsverfahren zur Bestimmung dieser Größe verwendet werden muss. Die Programmierung der Regeleinrichtung erfolgt mit der Entwicklungsumgebung Test Point.

Der Wirkungsplan des Regelkreises ist in Abb. 3.6 dargestellt. Führungsgröße  $w$  ist die gewünschte Siedetemperatur. Die Regeldifferenz  $e$  ist die Differenz zwischen gewünschter und gemessener Siedetemperatur, welche im Vergleichsglied bestimmt wird. Im Regelglied, welches im folgenden Abschnitt genauer beschrieben werden soll, wird aus der Regeldifferenz die Reglerausgangsgröße  $y_R$ , d. h. die Druckänderung berechnet. Mit Hilfe des Stellers, dem Druckregler DPI 520, wird in der Regelstrecke, d. h. in der Umlaufapparatur der neue Druck, die Stellgröße  $y$ , eingestellt. Auf die Umlaufapparatur wirken außer der Stellgröße weitere Einflüsse, die als Störgrößen  $z$  zusammengefasst werden.

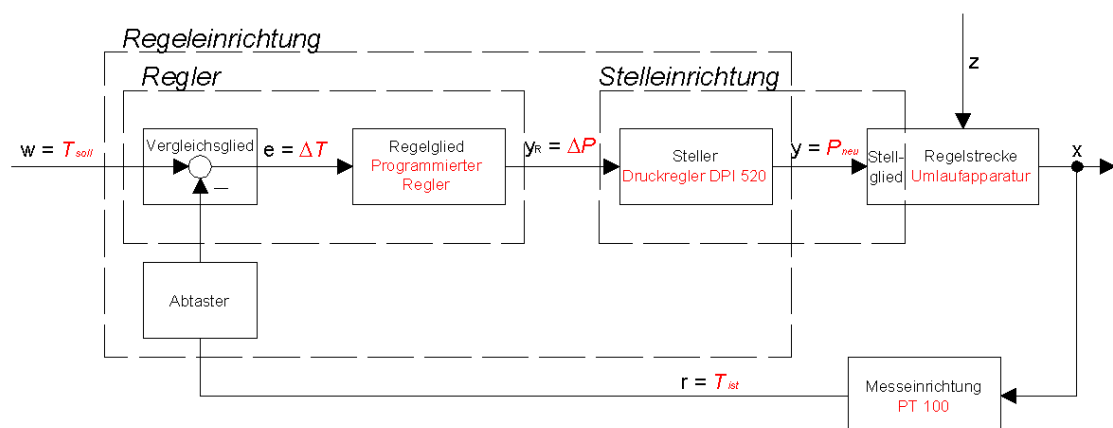


Abb. 3.6: Wirkungsplan des Regelkreises nach DIN 19226, Teil 4.

Die Regelstrecke, also die modifizierte Umlaufapparatur nach Röck und Sieg, ist ein System höherer Ordnung, da eine Druckänderung erst mit einer gewissen Zeitverzögerung zu einer Änderung der Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht ste-

henden Phasen führt. Des Weiteren tritt eine verzögerte Übertragung der Temperaturänderung auf. Da diese einzelnen Effekte nicht getrennt voneinander betrachtet werden können, werden sie als Trägheit des Systems zusammengefasst.

**Beschreibung des Regelgliedes:** In Abhängigkeit von der aktuellen Regelabweichung muss ein Zusammenhang zur notwendigen Druckänderung hergestellt werden. Als Ausgangspunkt dafür wird die Clausius-Clapeyronsche-Gleichung verwendet, die für Verdampfungsvorgänge folgende Form annimmt:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2} \quad (3.3)$$

Die Bruttozusammensetzung in der Messapparatur ist bekannt und die Verdampfungsenthalpie der Mischung wird näherungsweise additiv aus den Verdampfungsenthalpien bei der gewünschten Siedetemperatur der Reinstoffe nach Gl. (3.4) berechnet.

$$\Delta_v H = \sum_{i=1}^N x_i \Delta_v H_i^{T_{soll}} \quad (3.4)$$

Durch Integration der Clausius-Clapeyronschen-Gleichung ergibt sich folgender Zusammenhang, wobei der Index „ist“ den aktuellen Messwert darstellt und der Index „soll“ den Zielwert:

$$\Pi = \frac{P_{ist}}{P^*} = \exp \left[ \frac{\Delta_v H}{R} \left( \frac{1}{T_{soll}} - \frac{1}{T_{ist}} \right) \right] \quad (3.5)$$

Bei dem Druckwert  $P^*$  wurde bewusst nicht der Index „soll“ verwendet, weil es sich nicht um den exakten Druckwert bei der gewünschten Temperatur handeln kann, da die Verdampfungsenthalpie der Mischung nicht bekannt ist und nur durch Gl. (3.4) angenähert wird. Dennoch lässt sich das Verhältnis der Drücke  $\Pi$  für die Regelung in folgender Form verwenden:

$$P_{neu} = P_{ist} \cdot [1 + (1 - \Pi) \cdot 0,05] \quad (3.6)$$

Ist die Temperatur zu hoch, d. h.,  $T_{ist}$  ist größer als  $T_{soll}$ , so wird  $\Pi$  nach Gl. (3.5) größer als eins. Das führt dazu, dass nach Gl. (3.6) der neue Druck  $P_{neu}$  kleiner ist als der aktuelle Druck  $P_{ist}$ , demzufolge wird der Druck abgesenkt. Für den umgekehrten Fall, dass die Temperatur zu tief ist, ergibt sich ein Wert  $\Pi$  kleiner als eins und der neue Druck  $P_{neu}$  ist größer als der aktuelle Druck  $P_{ist}$ , d. h., der Druck wird gesteigert.

Nach Gleichung (3.5) werden somit zwei Abhängigkeiten in die Berechnung der Regelgröße Druck einbezogen. Der neu berechnete Druck ist abhängig von der

- Temperaturdifferenz ( $1/T_{soll} - 1/T_{ist}$ ) und von den
- Eigenschaften ( $\Delta_v H$ ) der untersuchten Mischung.

In Gleichung (3.6) wurde der Faktor 0,05 eingeführt. Dieser hat sich als günstig erwiesen, um die Trägheit des Messsystems zu berücksichtigen. Ohne Berücksichtigung dieses Faktors käme es zu deutlich drastischeren Druckänderungen. Der Siedevorgang würde kurzzeitig gestört werden und es würde sehr lange dauern, bis sich wieder ein stationärer Zustand mit konstanter Siedetemperatur einstellt. Ist die Näherung der Verdampfungsenthalpie für die entsprechende Mischung unpassend, so stimmt zudem die neu eingestellte Siedetemperatur nicht mit der gewünschten Messtemperatur überein.

Die gewünschte Siedetemperatur stellt sich schneller ein, wenn statt eines großen Drucksprunges deutlich kleinere Druckänderungen vorgegeben werden, z. B. 5 % dieses Wertes. Der Siedevorgang wird nicht so stark gestört und es wird schneller ein stationärer Zustand mit konstanter Siedetemperatur erreicht. In einem temperaturabhängigen Zeitintervall (siehe Tab. 3.2) kann die nun erreichte Temperatur überprüft und eine neue Druckvorgabe berechnet werden.

Der Faktor 0,05 wurde experimentell als günstiger Wert ermittelt. Werden höhere Druckänderungen vorgegeben (Faktor  $>0,05$ ), kann die Siedetemperatur zwischen den einzelnen Druckschritten nicht ihren stationären Endwert erreichen. Diese Verzögerung führt dann zum Schwingen der Temperatur um ihren Sollwert. Der Verlauf von Druck und Temperatur bei Anwendung zu großer Druckschritte ist in Abb. 3.7 dargestellt. Die Regelung wurde nach ca. 35 min aktiviert. Die Siedetemperatur erreicht keinen konstanten Endwert, sondern schwingt um ihren Sollwert.

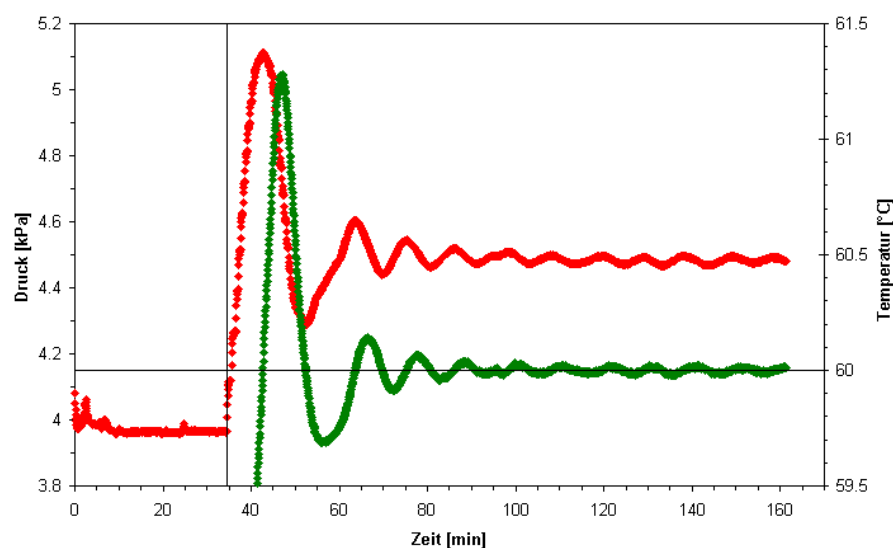


Abb. 3.7: Temperatur- und Druckverlauf einer Messung mit zu hohem Faktor.

◆, Druck (primäre y-Achse); ◆, Temperatur (sekundäre y-Achse).

Bei Anwendung eines Faktors  $<0,05$  dauert es wegen der zu kleinen Druckschritte länger, bis die gewünschte Temperatur erreicht wird. Ein beispielhafter Temperaturverlauf ist in Abb. 3.8 dargestellt. Der Regelalgorithmus wurde nach etwa 16 Minuten aktiviert, die gewünschte Siedetemperatur aber erst nach 57 Minuten erreicht. Ein ungünstig gewählter Faktor verlängert somit die Zeit bis zum Einstellen der vorgegebenen Siedetemperatur.

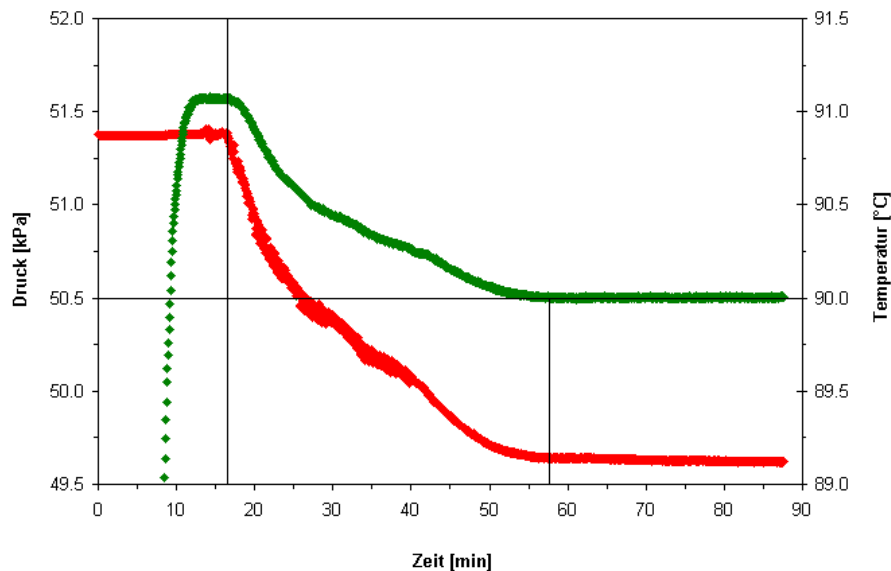


Abb. 3.8: Temperatur- und Druckverlauf einer Messung mit zu geringem Faktor.

◆, Druck, primäre y-Achse; ◆, Temperatur, sekundäre y-Achse.

Abb. 3.9 und 3.10 zeigen beispielhaft den Verlauf einer Messung im ternären System Wasser + Toluol + Cyclohexylamin bei 60 °C mit korrekt gewähltem Faktor. Zu Beginn der Messung wurde im System ein Druck von 34,95 kPa eingestellt (Schätzwert aus vorherigen Messungen). Bei diesem Druck wird nach ca. 15 min eine Siedetemperatur von 59,71 °C erreicht und konstant gehalten. Nach ca. 21 min wurde die Routineweise aktiviert und der Systemdruck wird vom Druckregler schrittweise erhöht. Zum Zeitpunkt  $t_1$  (etwa 27 min) erreicht die Siedetemperatur den gewünschten Wert, steigt jedoch bis zum Zeitpunkt  $t_2$  (ca. 29 min) weiter an. Dieser Effekt wird durch die Trägheit des Systems verursacht und zeigt, dass zum Zeitpunkt  $t_1$  noch kein stationärer Zustand erreicht wurde und die Siedetemperatur nicht dem aktuellen Druck entsprach. Durch das Übersteigen der gewünschten Messtemperatur, wird der Systemdruck durch die Regelung ab dem Zeitpunkt  $t_1$  wieder schrittweise abgesenkt. Durch die geringere Temperaturdifferenz sind jetzt die Druckänderungen auch geringer, und das System erreicht nach nur 34 min endgültig die gewünschte Messtemperatur.

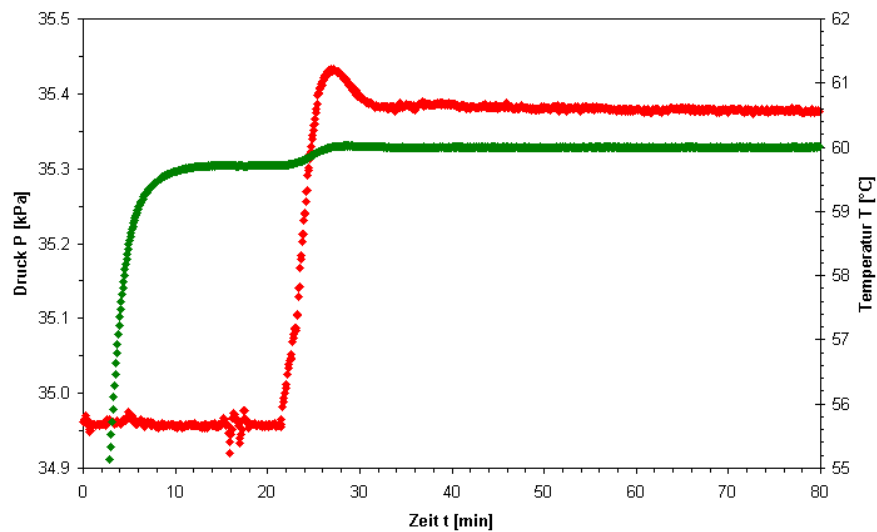


Abb. 3.9: Temperatur- und Druckverlauf während einer Messung mit korrektem Faktor.

◆, Druck (primäre y-Achse); ◆, Temperatur (sekundäre y-Achse).

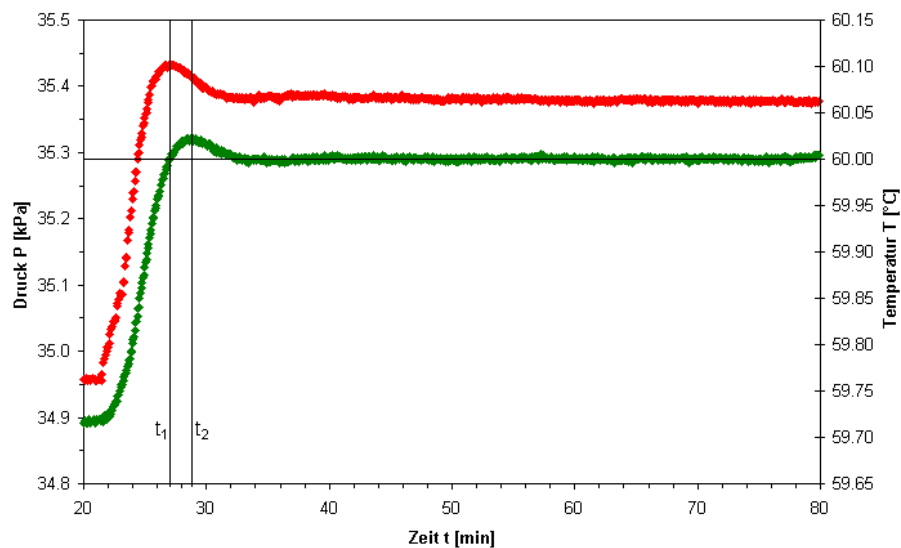


Abb. 3.10: Temperatur- und Druckverlauf während einer Messung, Ausschnitt aus Abb. 3.9.

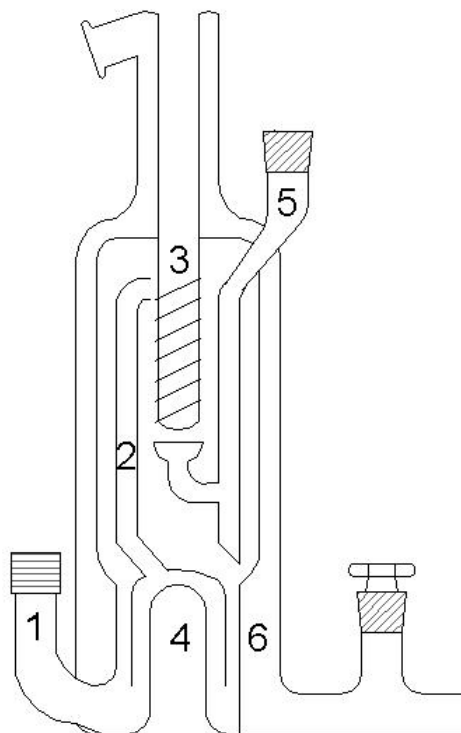
◆, Druck (primäre y-Achse); ◆, Temperatur (sekundäre y-Achse).

Das kurze, einmalige Überschwingen der Temperatur ist erwünscht und führt zur kürzesten Anregelzeit [40] und somit zur schnellen Einstellung der Messtemperatur.

### 3.5 Messung von Grenzaktivitätskoeffizienten

Die Bestimmung der Grenzaktivitätskoeffizienten erfolgte mit Hilfe der Differential-ebulliometrie. Dabei wird bei konstantem Druck die Änderung der Siedetemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration im hochverdünnten Konzentrationsbereich

bestimmt. Die Siedetemperaturmessung erfolgt gleichzeitig im Probe- und im Referenzebulliometer, um Einflüsse durch Druckschwankungen zu kompensieren. Die verwendeten Ebulliometer sind in Abb. 3.11 dargestellt.



**Abb. 3.11: Ebulliometer.**

**1, Einfüllstutzen; 2, Cottrell-Rohr; 3, Temperaturfühler; 4, Aussparung für den Heizstab; 5, Anschluss für Kondensatrücklauf; 6, Temperiermantel.**

Das reine Lösungsmittel wird über den Einfüllstutzen (1) in die Siedekammer eingebracht. Mit Hilfe des Heizstabes wird die Flüssigkeit an der gesinterten Glasoberfläche (4) zum Sieden gebracht. Über die Cottrell-Pumpe (2) wird eine Mischung aus Flüssigkeit und Dampf zum Temperaturfühler (3) gefördert. Dies ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Siedetemperatur, da Flüssigkeit und Dampf in sehr intensiven Kontakt miteinander stehen und Effekte, wie Überhitzung und Unterkühlung, dadurch ausgeschlossen werden können. Des Weiteren ist das gesamte Ebulliometer von einem Temperiermantel (6) umgeben, in dem die Temperatur knapp unter der aktuellen Siedetemperatur eingestellt wird. Dadurch werden Umgebungseinflüsse, wie z. B. unterschiedlich starke Wärmeabgabe durch schwankenden Luftzug, weitgehend minimiert. Der Dampf steigt weiter auf und wird in einem Kühler, der über einem Schliff angeschlossen ist (5), vollständig kondensiert und in Mischung mit der vom Thermometer abtropfenden Flüssigkeit zurück in die Siedekammer geführt.

Im Verlauf einer Grenzaktivitätskoeffizientenbestimmung wird meist in sechs Schritten eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz über den Einfüllstutzen durch ein

Septum mit Hilfe einer Spritze zu dem siedenden Lösungsmittel gegeben. Die sich neu einstellende Siedetemperaturdifferenz wird beobachtet. Nach 20 Minuten konstanten Siedens kann die Einstellung des Gleichgewichtes angenommen werden und gegebenenfalls eine weitere Zugabe erfolgen.

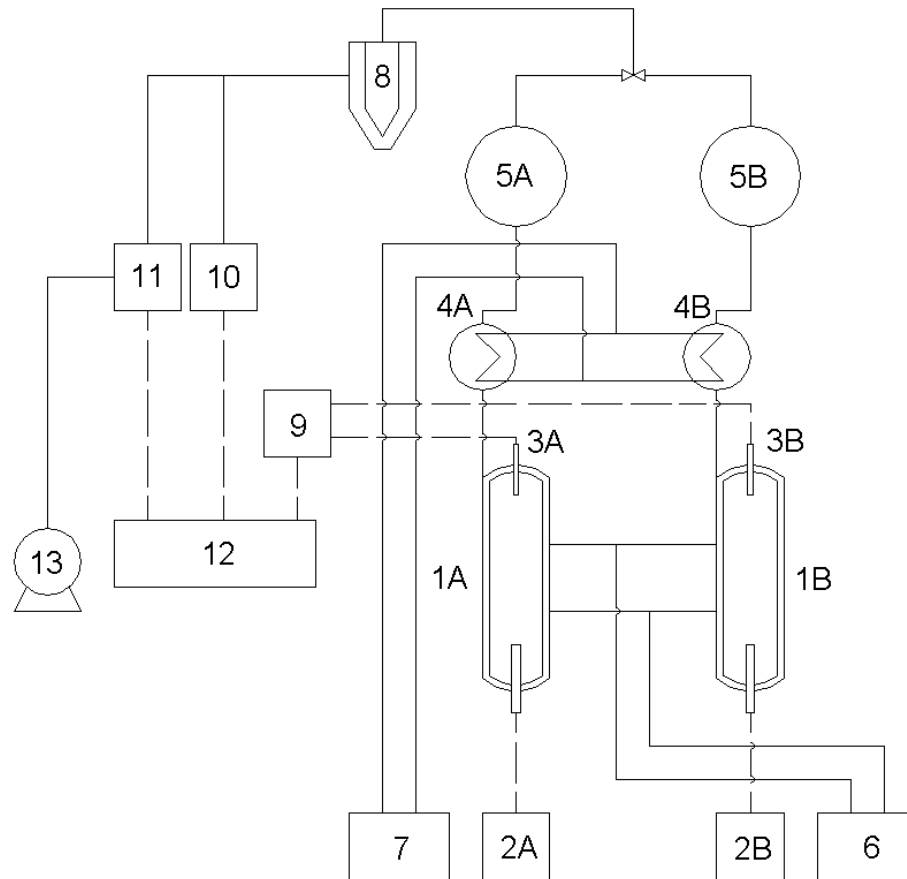


Abb. 3.12: Schema der peripheren Ausrüstung des Grenzaktivitätskoeffizienten-Messstandes.

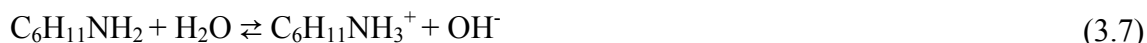
1, Ebulliometer; 2, Heizstab mit Leistungssteller; 3, PT 100 Temperaturfühler; 4, Kühler für den aufsteigenden Dampf; 5, Puffervolumen; 6, Thermostat des Ebulliometermantels; 7, Thermostat des Kühlers; 8, Kühlfalle; 9, Multimeter zur Temperaturmessung (2700 von Keithley Instruments); 10, Drucksensor (RPT 301 von GE Sensing GmbH); 11, Druckregler (DPI 520 von GE Sensing GmbH); 12, Rechner mit IEEE-Schnittstelle; 13, Drehschieberpumpe.

Abb. 3.12 zeigt die notwendige periphere Ausrüstung des Grenzaktivitätskoeffizienten-Messstandes. Die Ausrüstung ist analog zu der des VLE-Messstandes und soll daher hier nicht weiter beschreiben werden. Die Anlagensteuerung und Messwerterfassung wurde ebenfalls unter TestPoint von ©CEC Capital Equipment Corporation erstellt.

### 3.6 Analytische Methoden

Die Proben der VLE-Messungen und der Konnodenbestimmungen wurden je nach enthaltenen Komponenten auf verschiedenen Wegen analysiert. Ist Wasser Bestandteil der Probe, so wurde der Gehalt durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Cyclohexylamin

geht mit Wasser eine Säure-Base-Reaktion ein und kann daher durch potentiometrische Titration mit Salzsäure bestimmt werden.



Die Analytik durch Titration ist weniger aufwendig als die gaschromatographische Analyse und wird daher bevorzugt eingesetzt. Ist jedoch in der Probe neben Cyclohexylamin auch Anilin enthalten (z. B. in dem System Toluol + Anilin + Cyclohexylamin), so kann Cyclohexylamin nicht potentiometrisch bestimmt werden, da Anilin partiell ebenfalls eine Reaktion analog Gl. (3.7) eingeht. Daher wurde in den betreffenden Mischungen die Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt.

### 3.6.1 Karl-Fischer-Titration

Die Karl-Fischer-Titration beruht auf der Redoxreaktion von Iod mit gelöstem Schwefeldioxid unter Verbrauch von Wasser. Vereinfacht läuft folgende Reaktion ab:



Die eigentliche reaktive Komponente ist nicht das Schwefeldioxid, sondern das Monomethylsulfit-Ion, welches nach folgender Gleichgewichtsreaktion in methanolischer Lösung gebildet wird:



Die dem Titrationmittel Composite 5 von Riedel-deHaën zugesetzten stickstoffhaltigen Basen (u. a. Imidazol und 2-Methylimidazol) bewirken die Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach rechts. Die Abkürzung RN in Gl. (3.10) soll verdeutlichen, dass in der Base ein Stickstoffatom mit freien Elektronenpaaren vorhanden ist und dieses somit als Protonenakzeptor wirken kann.



In methanolischer Lösung erfolgt die Umsetzung nach folgender Reaktionsgleichung:



Dabei wird folgende Stöchiometrie eingehalten:



Da bei den Stoffen Anilin und Cyclohexylamin in methanolischer Lösung Nebenreaktionen auftreten können, wurde das methanolfreie Arbeitsmedium K von Riedel-deHaën verwendet. Dieses enthält die Lösungsmittel Chloroform und 2-Chlorethanol, welche Nebenreaktionen unterdrücken. Die Titration wurde als Dead-Stop Titration an einem 787 KF Titrino von Metrohm, Filderstadt, durchgeführt. Die Titerbestimmung erfolgte



mit Hilfe von Wasser oder Natriumtartratdihydrat. Die Genauigkeit der Wassergehaltsbestimmung wird vom Gerätehersteller mit 1 % des Messwertes (Masse-%) angegeben.

### 3.6.2 Potentiometrische Titration

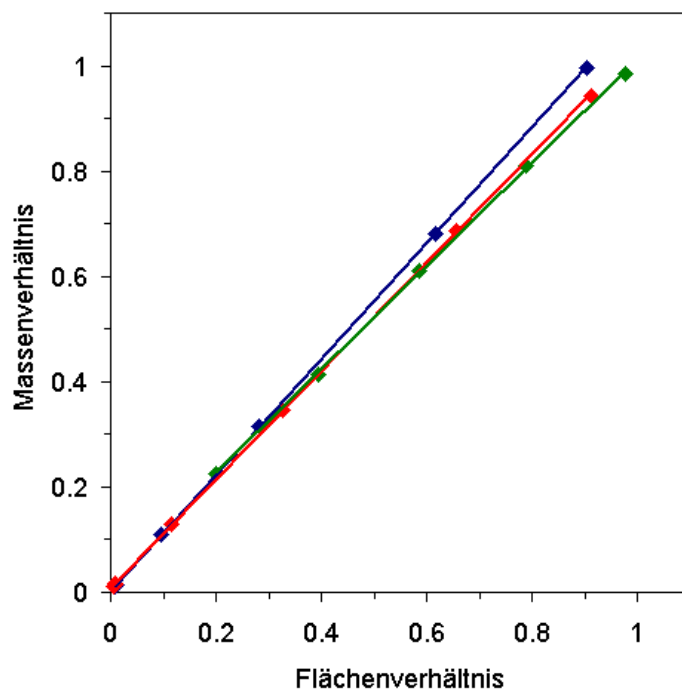
Die potentiometrische Titration erfolgt mit Hilfe eines 716 DMS Titrino von Metrohm, Filderstadt. Die pH-Wert Messung und somit Indikation des Äquivalenzpunktes erfolgt mit einer Glaselektrode. Zur Titration wird 0,1 molare HCl verwendet. Die Titerbestimmung erfolgt mit getrocknetem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Genauigkeit der Bestimmung des Cyclohexylamingehaltes beträgt 0,5 Masse-%.

### 3.6.3 Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgen an dem Chromatographen HP 6890 Series der Firma Agilent Technologies. Es wird eine unpolare Kapillarsäule (HP Ultra 2) mit Phenylmethylpolysiloxan-Phase (5 % Phenylanteil), 0,17  $\mu\text{m}$  Filmdicke, 0,32 mm Innendurchmesser und 25 m Länge verwendet. Zur Detektion wird ein Flammen-Ionisierungs-Detektor (FID) eingesetzt. Es wird isotherm bei 70 °C gearbeitet.

Die Methode des internen Standards fand Anwendung, es wurden folgende Standards verwendet: Benzen für Toluol, das Gemisch aus cis- und trans-Methylcyclohexylamin für Cyclohexylamin und o-Toluidin für Anilin. Es musste auf Benzen zurückgegriffen werden, da sich die Retentionszeit von Ethylbenzen mit der von Cyclohexylamin und von Propylbenzen mit der von Methylcyclohexylamin überschneidet.

Die Kalibrierkurven sind in Diagramm 3.13 dargestellt (die zugrunde liegenden experimentellen Daten sind in Tab. A 3 aufgelistet). Dabei wird das Verhältnis der Masse des Analyten zur Masse des Standards gegen das Verhältnis der Fläche des Analyten zur Fläche des Standards aufgetragen. Jeder Messpunkt wird dabei durch Dreifachbestimmung erhalten. Der Korrelationskoeffizient von 0,999 wurde bei jeder Messreihe getroffen.



**Abb. 3.13:** Kalibrierkurven nach der Methode des internen Standards. —, Toluol; —, Anilin; —, Cyclohexylamin.

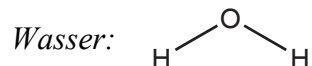
Die Konstanten der Kalibriergeraden wurden durch lineare Regression bestimmt. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 3.3 aufgelistet. Die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung kann unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen (z. B. Probenvorbereitung, eigentliche Analyse) mit 0,5 Mol-% angegeben werden. Das in den Proben enthaltene Wasser störte die Analytik nicht (Kompensation durch Erhöhung der Probenmenge).

**Tab. 3.3:** Parameter der Kalibriergeraden  $y=m \cdot x+n$  der bei der GC-FID Analytik.

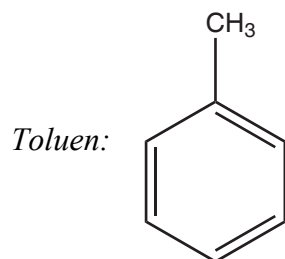
Stoff	m	n
Toluol	1,10575	-
Anilin	0,98339	0,03039
Cyclohexylamin	1,02869	0,00802

## 4 Diskussion der Messergebnisse

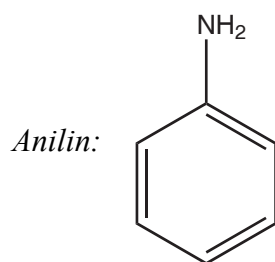
### 4.1 Eigenschaften der reinen Stoffe



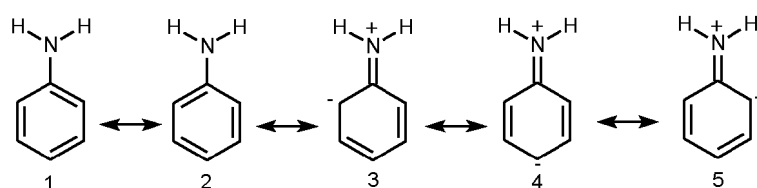
Da Wassermoleküle eine gewinkelte Struktur aufweisen und die Elektronegativität von Wasserstoff und Sauerstoff sich unterscheidet, weist Wasser Dipoleigenschaften auf. Im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Jedes Wassermolekül kann an maximal vier Wasserstoffbrückenbindungen teilnehmen, zwei Mal als Wasserstoffakzeptor (zwei freie Elektronenpaare des Sauerstoffs) und zwei Mal als Wasserstoffdonator (zwei Wasserstoffatome). Im festen Zustand führt die vierfache Koordinierung mit Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Struktur mit relativ geringer Dichte. Im flüssigen Zustand liegt Wasser in Clustern temperaturabhängiger Molekülzahl als fluktuierendes Netzwerk vor. Selbst in der Gasphase kommt es zur Clusterbildung, bis bei einer Temperatur ab 1000 °C isolierte Wassermoleküle vorliegen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in fluiden Mischungen ist dominierend für das Phasengleichgewichtsverhalten wässriger Systeme.



Toluen ist ein unpolares Molekül, deswegen werden die intermolekularen Wechselwirkungen durch Dispersionskräfte (London-Kräfte) bestimmt. Da Toluen einen aromatischen Ring (delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem) besitzt, ist mit geeigneten Partnern die Ausbildung von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen in Form von  $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ -Komplexen in geringem Umfang möglich. Dies äußert sich z. B. in der deutlich besseren Löslichkeit von Aromaten gegenüber aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen gleicher Molmasse [41, 42] in Wasser.

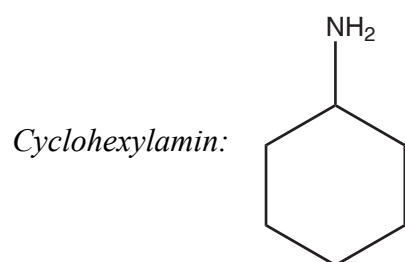


Anilin ist aus einer Phenylgruppe und einer Aminogruppe aufgebaut. Als zwischenmolekulare Wechselwirkungen kommen somit Dispersionskräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen in Frage. Wasserstoffbrückenbindungen können in Form von  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  Komplexen oder  $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$ -Komplexen auftreten. Die Tendenz zur Wasserstoffbrückenbindung mit dem Stickstoffatom als Wasserstoffakzeptor ist in Anilin nur schwach ausgeprägt, da die Resonanzstrukturen (Abb. 4.1) zu einer positiven Partialladung am Stickstoffatom führen und somit der Wasserstoffbrückenbindung entgegenwirken (Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom wird verringert).



**Abb. 4.1: Resonanzstrukturen des Anilins.**

Wässrige Anilinlösungen reagieren schwach basisch ( $\text{pH} \approx 9,8$ ), ein Proton kann an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatom des Anilins gebunden werden. Der  $\text{p}K_B$ -Wert von Anilin beträgt 9,13 [36] (Basekonstante  $K_B = 10^{-\text{p}K_B} = 7,41 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).



Cyclohexylamin besteht ebenfalls aus einer Aminogruppe und im Unterschied zu Anilin aus einem cycloaliphatischen Sechsring. Als zwischenmolekulare Wechselwirkungen kommen Dispersionskräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen in Betracht. Die dispersiven Wechselwirkungen sind durch das Fehlen des  $\pi$ -Elektronensystems schwächer als in Anilin, was sich z. B. in einem deutlich höheren Dampfdruck äußert. Das Fehlen der Resonanzstrukturen hat auch Auswirkungen auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und die Basizität. Der  $\text{p}K_B$ -Wert von

Cyclohexylamin liegt mit 3,36 [36] ( $K_B = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) deutlich niedriger, d. h., Cyclohexylamin reagiert deutlich stärker basisch als Anilin (in wässriger Lösung:  $pH \approx 12,7$ ). Aufgrund dieser Eigenschaften (Kombination aus unpolarem cycloaliphatischem Sechsring und Möglichkeit zur Wasserstoffbrückenbindung) ist Cyclohexylamin ein exzellenter Lösungsvermittler. Die Literaturrecherche hat ergeben, dass Cyclohexylamin mit sämtlichen polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln in beliebigen Verhältnissen mischbar ist. Andere chemisch sehr ähnliche Stoffe haben nicht so gute lösungsvermittelnde Eigenschaften, so zeigt z. B. das System Wasser + Hexylamin eine Mischungslücke [43]. In ternären Systemen werden selbst sehr große Mischungslücken, wie in Systemen aus Wasser + Kohlenwasserstoff, schon bei relativ geringen Anteilen von Cyclohexylamin vollständig geschlossen (ca. 25 Mol-%).

## 4.2 Binäre Systeme

### 4.2.1 Wasser + Toluol

Das System Wasser + Toluol besitzt eine Mischungslücke, die sich fast über den gesamten Konzentrationsbereich erstreckt. Dies ergibt sich aus den stark verschiedenen Eigenschaften der reinen Stoffe: in Wasser sind Wasserstoffbrückenbindungen als intermolekulare Wechselwirkungen vorherrschend, während in Toluol vorwiegend unpolare disperse Wechselwirkungen auftreten. Die LLE der n-Alkylaromaten mit Wasser wurden schon von zahlreichen Autoren untersucht. Tsonopoulos [42] veröffent-

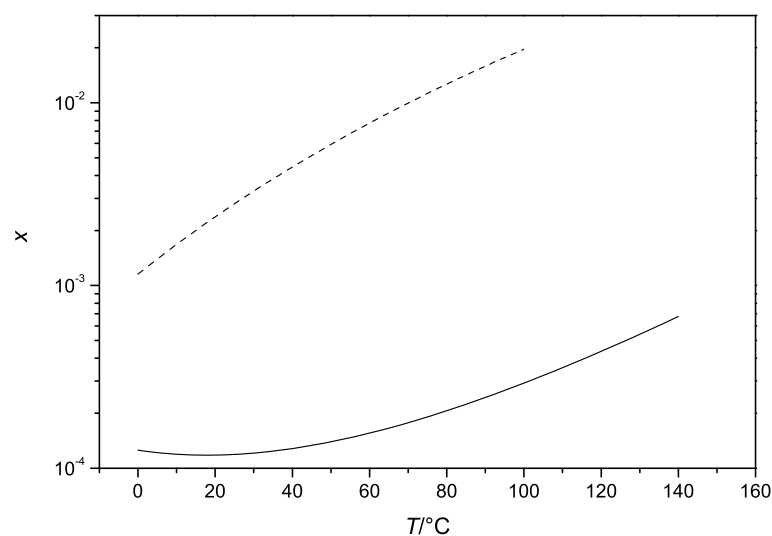
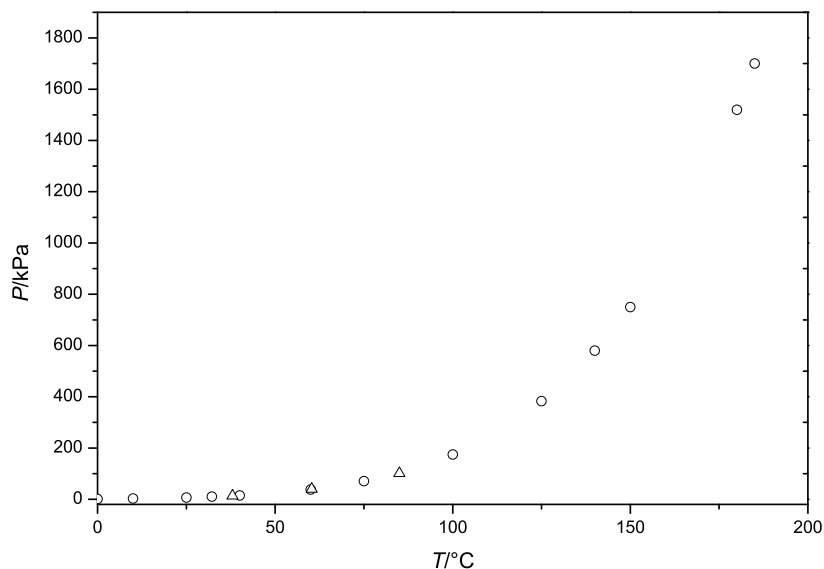


Abb. 4.2: LLE im System Wasser + Toluol. —,  $x_{\text{Toluol}}$  in Wasser; --,  $x_{\text{Wasser}}$  in Toluol; Korrelation nach Tsonopoulos [42].

lichte theoretisch begründete Korrelationsfunktionen, mit deren Hilfe die Löslichkeit der Alkylaromaten in Wasser im Bereich von 0 bis 140 °C und die Löslichkeit von Wasser in Alkylaromaten im Bereich von 0 bis 100 °C beschrieben werden kann. Auf eine Darstellung einzelner Messdaten für das LLE wird wegen der großen Anzahl an Messpunkten verzichtet, und in Abb. 4.2 ist nur die Korrelation nach Tsonopoulos dargestellt.

Die Löslichkeit von Toluol in Wasser weist, wie bei allen Alkylbenzenen, ein Minimum bei etwa 17 °C auf, wohingegen die Löslichkeit von Wasser in Toluol mit steigender Temperatur monoton ansteigt. Die Löslichkeit in den verschiedenen Phasen unterscheidet sich um ein bis zwei Zehnerpotenzen.

Der azeotrope Punkt dieses Systems wurde von zahlreichen Autoren bei Normaldruck bestimmt (verzeichnet z. B. in der Datensammlung Azeotropic Data [44]). Die Autoren Omoto und Esaki [45] und Jou und Mather [46] bestimmten azeotrope Punkte im Bereich von 0 bis 185 °C. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.3 dargestellt.



**Abb. 4.3:** Azeotrope Punkte im System Wasser + Toluol. O, Jou und Mather [46]; Δ, Omoto und Esaki [45].

Wasser und Toluol haben bei etwa 48,9 °C einen gleich großen Dampfdruck, deswegen sollte bei dieser Temperatur die Dampfphase des Heteroazeotrops zu gleichen Teilen aus Wasser und Toluol bestehen, was durch die experimentellen Ergebnisse von Omoto und Esaki in Abb. 4.4 bestätigt wird. Bei niedrigeren Temperaturen hat Toluol den höheren Dampfdruck, bei höheren Temperaturen Wasser. Folgerichtig nimmt der Wassergehalt der Dampfphase des Heteroazeotrops mit steigender Temperatur zu, was ebenfalls durch die Messergebnisse bestätigt wird.

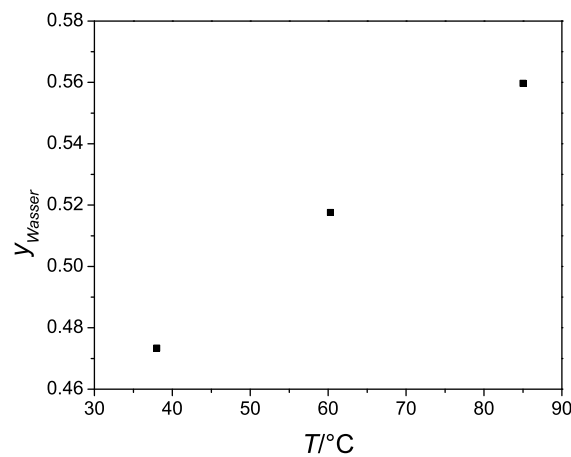


Abb. 4.4: Azeotrope Punkte im System Wasser + Toluol. ■, Daten von Omoto und Esaki [45].

Die Grenzaktivitätskoeffizienten von Toluol in Wasser wurden von Hovorka u. a. [47] im Temperaturbereich von 0 bis 50 °C bestimmt (vgl. Abb. 4.5). Außerdem veröffentlichte Hovorka u. a. eine Korrelation für den Temperaturbereich von 0 bis 100 °C und zur Extrapolation auch darüber hinaus. Diese sehr großen Grenzaktivitätskoeffizienten unterstreichen die starke Abweichung vom idealen Verhalten aufgrund der gegensätzlichen intermolekularen Wechselwirkungen der beiden Komponenten. Ebenso, wie bei den Löslichkeitsdaten von Toluol in Wasser ein Minimum beobachtet wird, tritt auch bei den Grenzaktivitätskoeffizienten ein Maximum auf. Diese Extrema werden von Tsionopoulos und Wilson [48] auf einen Ausgleich von entropischen Beiträgen bei niedrigeren Temperaturen und enthalpischen Beiträgen bei höheren Temperaturen zur Hydrophobizität und somit zur geringen Löslichkeit zurückgeführt.

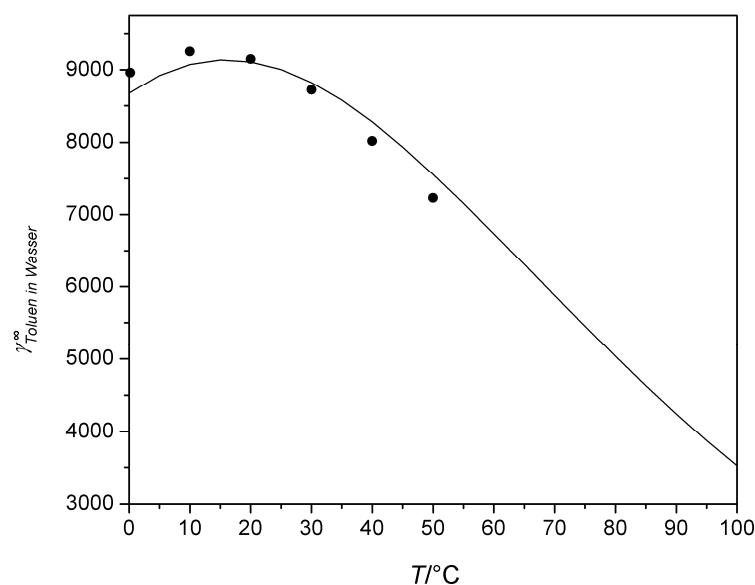


Abb. 4.5: Grenzaktivitätskoeffizienten von Toluol in Wasser. ●, Hovorka u. a. [47] und —, Korrelation nach Hovorka u. a. [47].

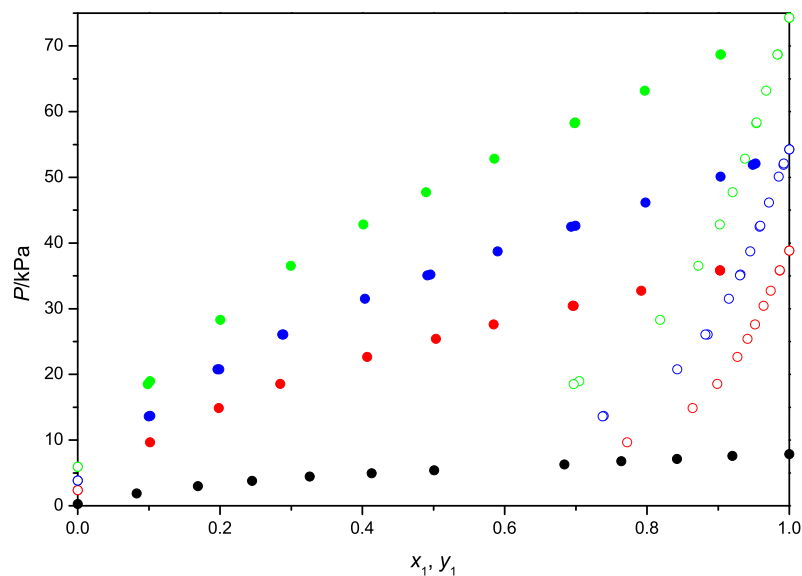
#### 4.2.2 Toluol + Anilin

Das System Toluol + Anilin ist im gesamten Konzentrations- und Temperaturbereich homogen. In der Literatur sind zahlreiche Datensätze zu VLE-Messungen vorhanden, leider ist jedoch ein Großteil der Messdaten inkonsistent und konnte daher nicht zur Auswertung verwendet werden (siehe Tab. 4.1). Trotzdem sind genügend Datensätze zur Beschreibung des binären Systems vorhanden, sodass auf die Bestimmung eigener Phasengleichgewichtsdaten verzichtet werden konnte.

Abb. 4.6 zeigt die zur Parameteranpassung verwendeten isothermen Datensätze. Die Darstellung zeigt, dass positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz bestehen.

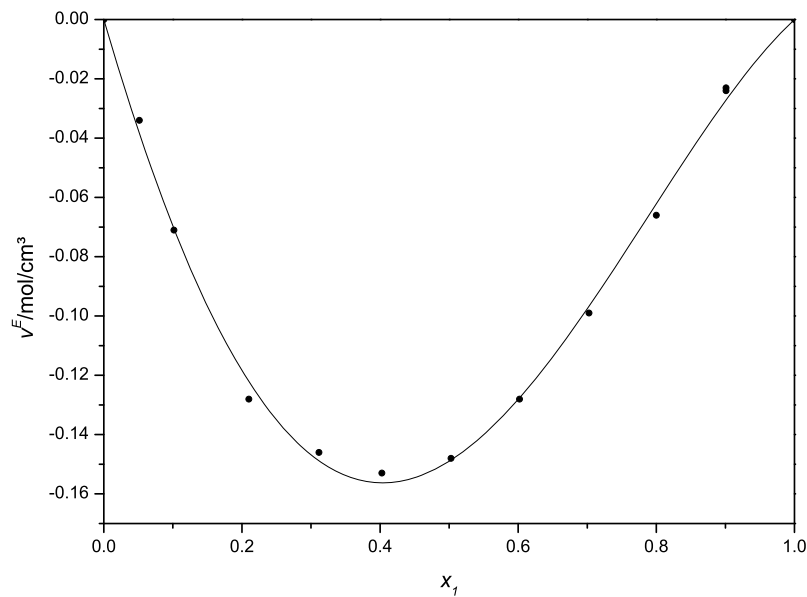
**Tab. 4.1: Übersicht über Literaturdaten im System Toluol + Anilin.**

Autor	Art der Messung	Konsistenztest	Verwendung bei Parameteranpassung
Billes und Varsanyi 1963 [49]	x-y-P bei 20, 30 und 40 °C	inkonsistent	Nein
Desphande und Pandya 1969 [50]	x-P bei 25, 35 und 45 °C	nicht möglich	Nein
Fenske u. a. 1947 [51]	x-y-T bei 101,33 kPa	konsistent	Ja
Heinrich 1975 [52]	x-P bei 40 °C	nicht möglich	Ja
Hollo u. a. 1958 [53]	x-y-T bei 101,33 kPa	inkonsistent	Nein
Lee u. a. 1992 [54]	x-P bei 200 °C	nicht möglich	Nein
Schneider 1960 [55]	x-y-P bei 80, 90 und 100,02 °C	konsistent	Ja



**Abb. 4.6: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht im System Toluol (1) + Anilin (2). Daten von Schneider [55]: ● und ○, 80 °C; ● und ○, 90 °C; ● und ○, 100,02 °C; Daten von Heinrich [52]: ●, 40 °C; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung.**





**Abb. 4.7:** Exzessvolumen im System Toluene (1) + Anilin (2) bei 30 °C. ●, exp. Daten dieser Arbeit [Tab. A 1]; —, Redlich-Kister-Ausgleich [Tab. A 2].

Das Exzessvolumen des Systems Toluene + Anilin in Abb. 4.7 ist über den gesamten Konzentrationsbereich negativ. Ähnliches Verhalten wurde auch in Toluene + Phenol bzw. Cresol Systemen (Klauck u. a. [56]) beobachtet. In Abb. 4.7 ist ebenfalls zu erkennen, dass das Minimum geringfügig zu höheren Anilin Konzentrationen verschoben ist. Nach Treszczanowicz u. a. [57] ergibt sich der Kurvenverlauf des molaren Exzessvolumens aus verschiedenen Beiträgen. Positive Beiträge ergeben sich aufgrund des Aufbrechens von Wasserstoffbrückenbindungen besonders bei geringen Anilinkonzentrationen, negative Beiträge ergeben sich aufgrund physikalischer Wechselwirkungen zwischen ungleichen Molekülen. Ein zusätzlicher negativer Beitrag ergibt sich, da Toluene ebenfalls ein  $\pi$ -Elektronensystem besitzt und somit die Möglichkeit der Ausbildung von H- $\pi$ -Komplexen besteht. Die Summe dieser Einzelbeiträge führte zu dem charakteristischen Verlauf, wobei die unsymmetrischen Beiträge des Aufbrechens der Wasserstoffbrückenbindungen (auch chemischer Beitrag genannt) zu der Verschiebung des Minimums führen.

Die Messung von Grenzaktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Differentialebulliometrie ist nicht möglich, da sich die relativen Flüchtigkeiten zu stark unterscheiden. Gaschromatographische Bestimmungsmethoden ergeben folgende Grenzaktivitätskoeffizienten für Toluene in Anilin [10, 58]: 25 °C: 2,84; 30 °C: 2,66; 50,2 °C: 3,06; 51 °C: 3,44; 63 °C: 2,98; 70,3 °C: 2,47. Obwohl zwischen den einzelnen Messwerten verschiedener Autoren Schwankungen auftreten, ist erkennbar, dass die Grenzaktivitätskoeffizienten

mit steigender Temperatur abnehmen. Die positive Abweichung vom idealen Verhalten wird durch diese Daten bestätigt.

#### 4.2.3 Toluol + Cyclohexylamin

Das System Toluol + Cyclohexylamin ist ebenfalls im gesamten Konzentrationsbereich homogen. Das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht wurde isotherm bei 60 und 90 °C bestimmt [59]. In der Literatur ist ein isobarer Datensatz bei Normaldruck [60] vorhanden, welcher aber aufgrund der ungenügenden Qualität der Daten nicht verwendet werden konnte. Abb. 4.8 zeigt das selbst gemessene VLE bei 60 und 90 °C. Die Dampfdrücke der Mischungen liegen geringfügig über den Dampfdrücken einer idealen Mischung, es tritt eine geringfügige Unteranziehung auf.

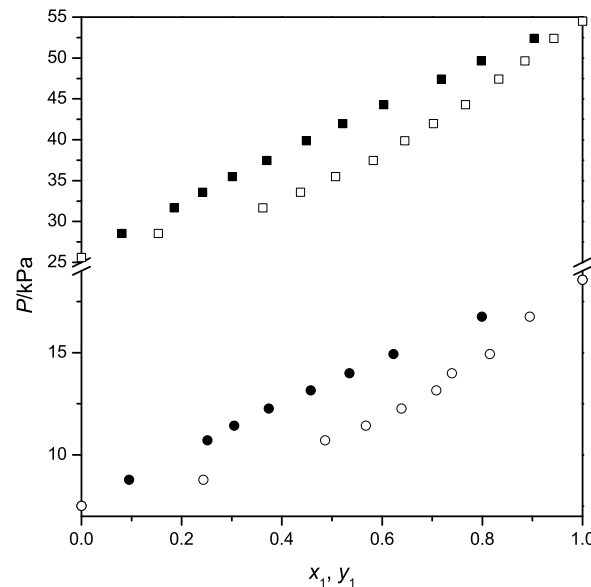


Abb. 4.8: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht im System Toluol (1) + Cyclohexylamin (2). Grenner u. a. [59] ● und ○, 60 °C; ■ und □, 90 °C; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfbzusammensetzung.

Diese Schlussfolgerung wird auch durch die Ergebnisse der Differentialebulliometrie unterstützt (ebenfalls in [59] veröffentlicht). Im Temperaturbereich von 80 bis 120 °C lagen die gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten der Komponenten Cyclohexylamin und Toluol jeweils im Bereich von 1,06 bis 1,19, was die sehr geringe positive Abweichung vom idealen Verhalten bestätigt.

In Abb. 4.9 ist zu erkennen, dass das Exzessvolumen über den gesamten Konzentrationsbereich positiv ist. Das Maximum ist geringfügig in Richtung höhere Cyclohexylaminkonzentrationen verschoben. Es kommt zu einer positiven Abweichung, da Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cyclohexylaminmolekülen durch die Toluol-

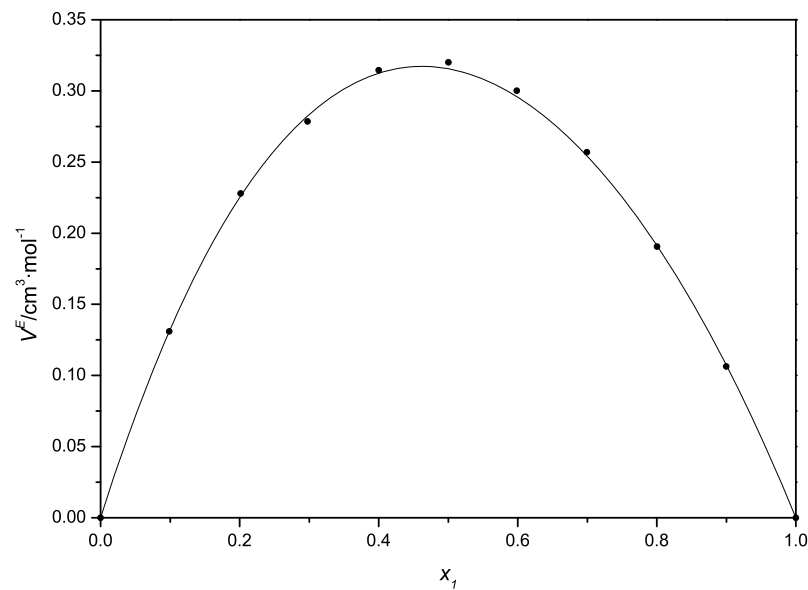


Abb. 4.9: Exzessvolumen im System Toluol (1) + Cyclohexylamin (2) bei 30 °C. ●, exp. Daten dieser Arbeit [Tab. A 1]; —, Redlich-Kister-Ausgleich [Tab. A 2].

moleküle behindert und die bevorzugte Anordnung der Moleküle jeweils durch die andere Molekülsorte im Vergleich zum Reinstoff gestört wird. Die geringfügige Verschiebung des Maximums könnte wieder durch die asymmetrische Abhängigkeit des chemischen Beitrages zustande kommen, welcher besonders bei geringen Cyclohexylaminkonzentrationen zum Tragen kommt.

#### 4.2.4 Wasser + Anilin

Das System Wasser + Anilin hat eine Mischungslücke mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur von etwa 164,5 °C. Die Löslichkeit von Wasser in Anilin ist deutlich besser als die Löslichkeit von Anilin in Wasser. Anilinmoleküle, welche über unpolare Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in Kontakt stehen, bilden nicht so starre Cluster aus, sodass die verhältnismäßig kleineren Wassermoleküle bis zu einer gewissen Anzahl in die Anilinumgebung aufgenommen werden können. In der Wasserphase hingegen sind starke Wasserstoffbrückenbindungen dominant. Dies führt zur Ausbildung grobmaschiger Cluster, in denen kein Platz ist, um die verhältnismäßig großen Anilinmoleküle einzulagern.

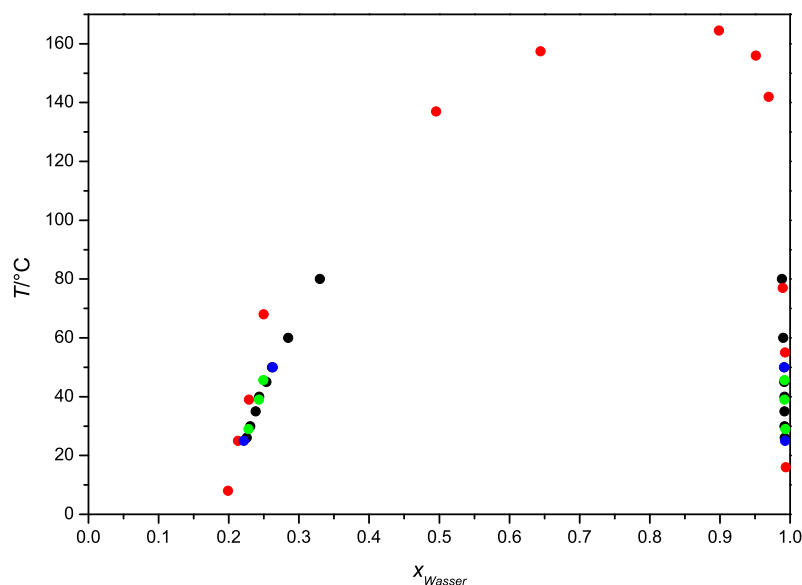
In Tab. 4.2 sind alle in der Literatur zugänglichen Daten für das LLE dieses Systems aufgelistet. Zur Parameterbestimmung wurden nur Datensätze verwendet, die beide Phasen der Mischungslücke beschreiben und bei mehreren Temperaturen gemessen

**Tab. 4.2: Übersicht über LLE-Daten im System Wasser + Anilin.**

Autor	Anzahl der Messpunkte; Temperaturbereich		Verwendung bei Parameteranpassung
	Anilin in Wasser	Wasser in Anilin	
Alexejew 1886 [61]	6; 16 – 164,5 °C	6; 8 - 157,5 °C	Ja
Campbell und Brown 1933 [62]	1; 30 °C	-	Nein
Griswold u. a. 1950 [63]	2; 25 und 50 °C	2; 25 und 50 °C	Ja
Herz 1898 [64]	1; 22 °C	1; 22 °C	Nein
Meinhardt 1999 [65] [Tab. A 4]	8; 26-80 °C	8; 26-80 °C	Ja
Sazonov u. a. 2001 [66]	3; 29 – 45,6 °C	3; 29 – 45,6 °C	Ja
Speakman 1953 [67]	1; 20 °C	-	Nein
Vaubel 1895 [68]	1; 20 °C	-	Nein

wurden. Da relativ große Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen auftraten (vgl. Abb. 4.10), wurden eigene Messungen durchgeführt. Der neu bestimmte Datensatz (Meinhardt [65]) zeigt gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen von Griswold u. a. [63] und Sazonov u. a. [66]. Obwohl der Datensatz von Alexejew [61] deutlich größere Abweichungen zeigt, wurde er bei der Parameterbestimmung unter Ausschluss der deutlich abweichenden Messpunkte verwendet, da er den oberen kritischen Entmischungspunkt beschreibt.

In Tab. 4.3 sind die Literaturquellen für die Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten zusammengestellt. Die mit einem Stern gekennzeichneten Datensätze konnten nicht auf



**Abb. 4.10: LLE im System Wasser + Anilin. ●, Alexejew [61]; ●, Griswold u. a. [63]; ●, Meinhardt [65]; ●, Sazonov u. a. [66].**

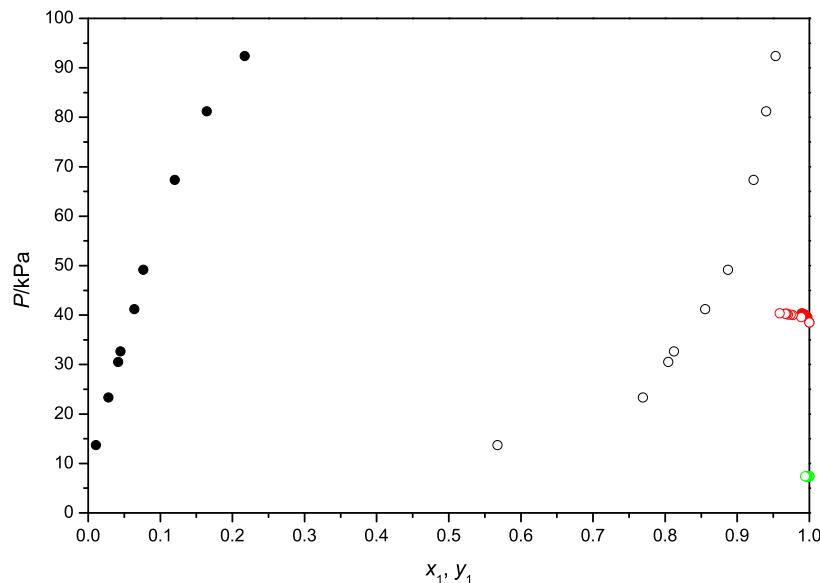
**Tab. 4.3: Übersicht über VLE-Daten im System Wasser + Anilin.**

Autor	Art der Messung	Konsistenztest	Verwendung bei Parameteranpassung
Dallos u. a. 1983 [69]	x-y-P bei 50 °C	nicht möglich*	Nein
Griswold u. a. 1940 [70]	x-y-T bei 99,33 kPa	inkonsistent	Nein
	x-y-P bei 100 °C	konsistent	Ja
Horyna 1959 [71]	x-y-T 98,93 kPa	nicht möglich*	Ja
Kolyuchkina u. a. 1971 [72]	x-y-T bei 101,33 kPa	inkonsistent	Nein
Metasch 2008 [73] [Tab. A 5]	y-P-T bei 60 bis 90 °C/ 20,47 bis 72,54 kPa	nicht möglich	Nein
Röck und Sieg 1955 [39]	x-y-P bei 40 °C	nicht möglich*	Ja
Schreinemakers 1900 [74]	x-y-P bei 56,3 und 75 °C	nicht möglich*	Ja
Speakman 1935 [67]	x-y-P bei 20 °C	nicht möglich*	Nein
Zharikov u. a. 1975 [75]	x-y-T bei 101,33 kPa	konsistent	Ja

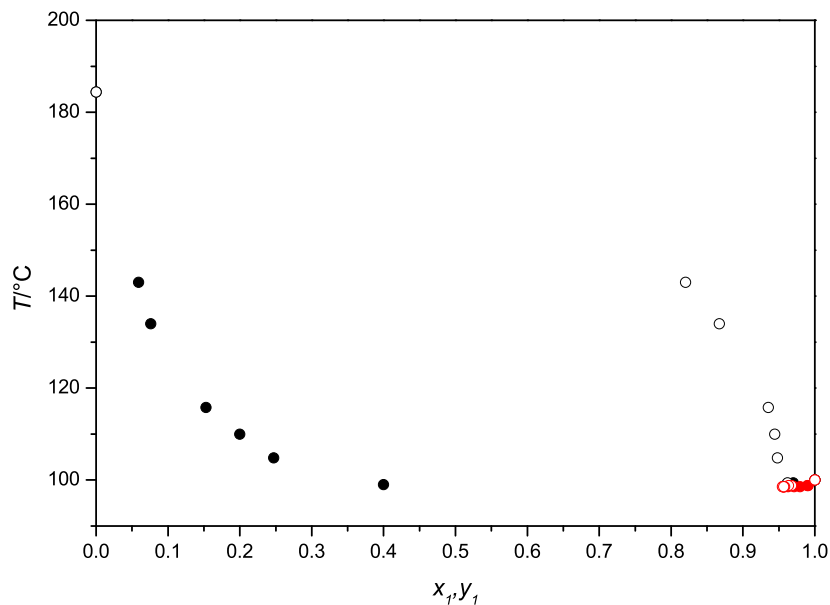
\* Der Konsistenztest war nicht möglich, da die VLE-Daten nur im Gebiet hoher Wasserkonzentrationen gemessen wurden.

Konsistenz geprüft werden, da Flüssigzusammensetzungen sehr große Wassergehalte aufweisen und nur einen geringen Ausschnitt des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtes beschreiben.

In Abb. 4.11 und 4.12 sind die verwendeten isothermen und isobaren Datensätze dargestellt. Die Diagramme zeigen jeweils das VLE im homogenen Konzentrationsbereich



**Abb. 4.11: Isothermes VLE im System Wasser (1) + Anilin (2). ● und ○, 100 °C Griswold u. a. [70]; ● und ○, 40 °C Röck und Sieg [39]; ● und ○, 75 °C Schreinemakers [74]; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung.**



**Abb. 4.12: Isobares VLE im System Wasser (1) + Anilin (2).** ● und ○, 101,33 kPa Zharikov u. a. [75]; ● und ○, 98,93 kPa Horyna [71] ; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung.

(hohe Anilinkonzentrationen). Außerdem sind auch Datensätze im Bereich hoher Wasserkonzentrationen dargestellt, welche bis zur Mischungslücke, d. h. bis zum Heteroazeotrop gemessen wurden.

Zur Überprüfung der heteroazeotropen Daten wurde im Temperaturbereich von 60 bis 90 °C der Dampfdruck und die Dampfzusammensetzung bestimmt (Metasch [73] [Tab. A 5]). Es zeigte sich sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Da Anilin einen deutlich geringeren Dampfdruck als Wasser aufweist, enthält der Dampf z. B. bei 90 °C 96,1 Mol-% Wasser [Tab. A 5] und die Dampfdruckerhöhung von reinem Wasser gegenüber dem Heteroazeotrop fällt gering aus.

Abb. 4.13 zeigt den Verlauf des Exzessvolumens im homogenen anilinreichen Konzentrationsgebiet. Das Exzessvolumen ist negativ, d. h., bei der Einlagerung von Wassermolekülen in die Strukturen des Anilins im flüssigen Zustand tritt eine Volumenkontraktion auf. Dieser Effekt ist so stark ausgeprägt, dass in den binären Mischungen eine Dichteerhöhung auftritt. Aufgrund der Reinstoffdichten war eher eine Dichteabnahme zu erwarten.

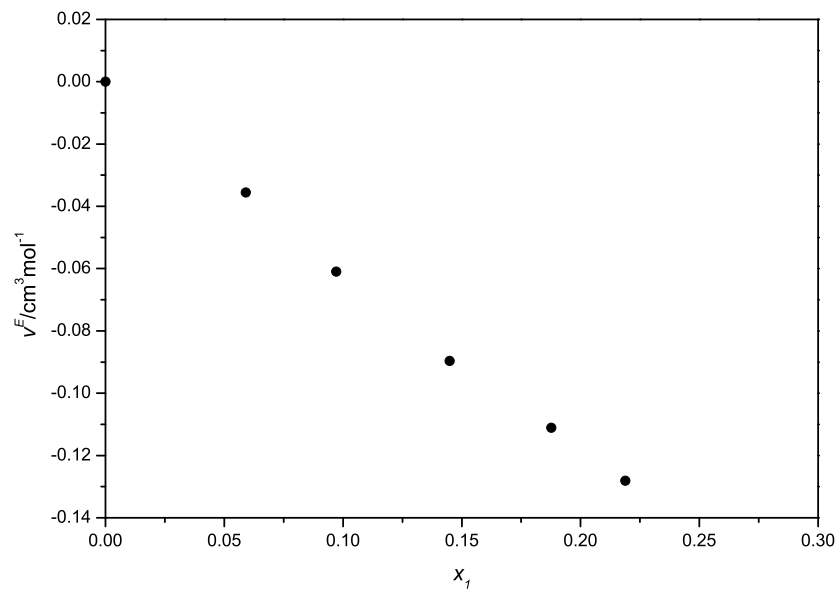


Abb. 4.13: Exzessvolumen im System Wasser (1) + Anilin (2) bei 30 °C. ●, exp. Daten dieser Arbeit [Tab. A 1].

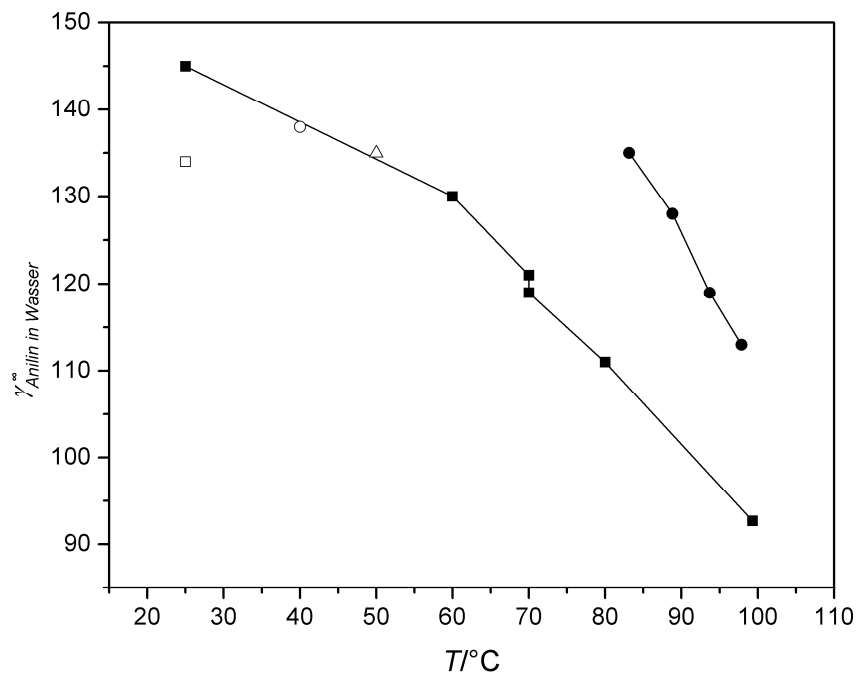


Abb. 4.14: Grenzaktivitätskoeffizienten von Anilin in Wasser. ■, Bernauer u. a. [76]; ●, Moore u. a. [76]; □, Altschuh u. a. [76]; ○, Röck und Sieg [76]; △, Dallos u. a. [76].

Die Grenzaktivitätskoeffizienten von Wasser in Anilin betragen bei 50,1 °C 8,15 und bei 70,3 °C 7,01 (Gmehling u. a. [58]). Die Grenzaktivitätskoeffizienten von Anilin in Wasser (siehe Abb. 4.14) sind deutlich größer, was auf die geringere Wechselwirkungsmöglichkeit von Anilin in der Wasserphase hinweist (konform mit der deutlich schlechteren Löslichkeit von Anilin in Wasser gegenüber Wasser in Anilin). Die expe-

rimentellen Werte lassen erkennen, dass die Grenzaktivitätskoeffizienten mit steigender Temperatur abnehmen, d. h., die Unteranziehung wird geringer. Dies wird möglich durch die zunehmende kinetische Energie der Moleküle entsprechend der Temperatur. Es spricht aber auch dafür, dass Solvation im System Wasser + Anilin nur eine untergeordnete Rolle spielt, da die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen der Solvate eine exotherme Reaktion ist und, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen, zu einer Verbesserung der Wechselwirkung und somit geringerer Unteranziehung führen würde. Die Temperaturabhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten müsste deshalb genau entgegengesetztes Verhalten zeigen.

Es kommt zu stark positiver Abweichung von der Raoultischen Geraden, d. h. starke Unteranziehung und zur Ausbildung einer Mischungslücke, obwohl die Untersuchungen der Exzessvolumina gezeigt haben, dass in der flüssigen Mischung in der anilinreichen Phase bis zur Mischungslücke Volumenkontraktion stattfindet.

#### 4.2.5 Wasser + Cyclohexylamin

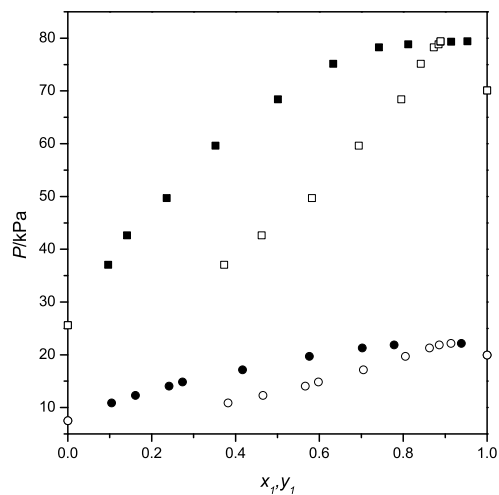
Wasser und Cyclohexylamin sind in jedem beliebigen Verhältnis bei jeder Temperatur miteinander mischbar. Von der Struktur ist diese Mischung der vorher beschriebenen Mischung ähnlich. Zwischen Wasser und Cyclohexylamin kann es jedoch im stärkeren Maß zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommen. Außerdem reagiert Cyclohexylamin stärker basisch, sodass geladene Teilchen entstehen und somit in der Lösung ionische Wechselwirkungen auftreten. Aufgrund dieser beiden zusätzlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten (gegenüber dem System Wasser + Anilin) kommt es nicht zur Ausbildung einer Mischungslücke. Die Unteranziehung in diesem System ist trotzdem sehr stark ausgeprägt, was zur Ausbildung eines homogenen Dampfdruckmaximums führt.

In der Literatur (Zusammenfassung siehe Tab. 4.4) sind isobare Daten bei Normaldruck (Abb. 4.16) von Tanaka u. a. und azeotrope Punkte im Temperaturbereich von 31,7 bis

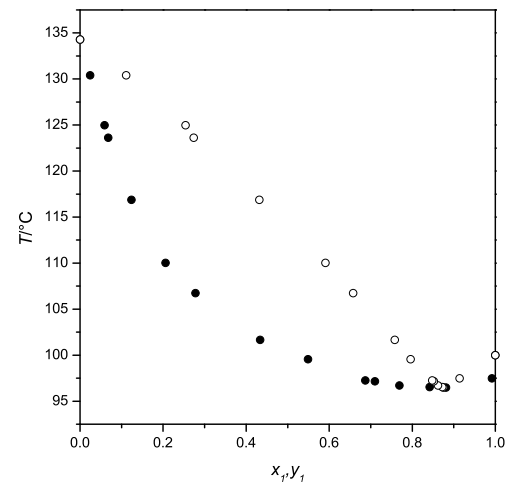
**Tab. 4.4: Übersicht über VLE-Daten im System Wasser + Cyclohexylamin.**

Autor	Art der Messung	Konsistenztest	Verwendung bei Parameteranpassung
Carswell und Morrill 1937 [77]	x-P-T 31,7 bis 96,4 °C/ 5,33 bis 101,33 kPa	nicht möglich	Ja
Grenner u. a. 2005 [78]	x-y-P bei 60 und 90 °C	konsistent	Ja
Tanaka u. a. 2001 [79]	x-y-T bei 101,33 kPa	konsistent	Ja





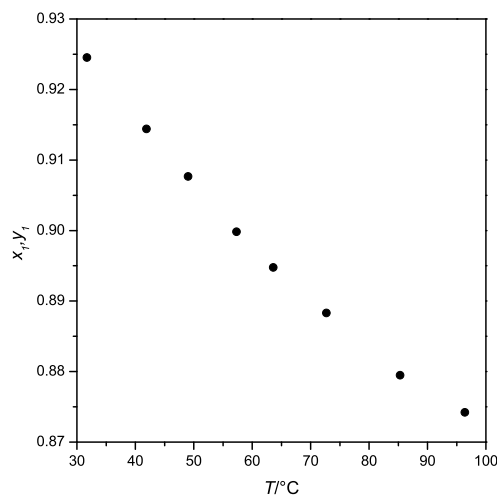
**Abb. 4.15:** Isothermes VLE im System Wasser (1) + CHA (2). Grenner u. a. [78] ● und ○, 60 °C; ■ und □, 90 °C; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung.



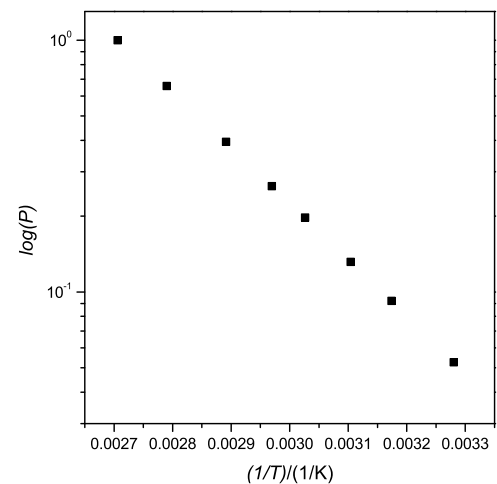
**Abb. 4.16:** Isobares VLE im System Wasser (1) + CHA (2) bei 101,3 kPa Tanaoka u. a. [79]. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung.

96,4 °C (Abb. 4.17 und 4.18) von Carswell und Morrill vorhanden. Zusätzlich wurden zwei isotherme Datensätze bei 60 und 90 °C (Abb. 4.15) gemessen.

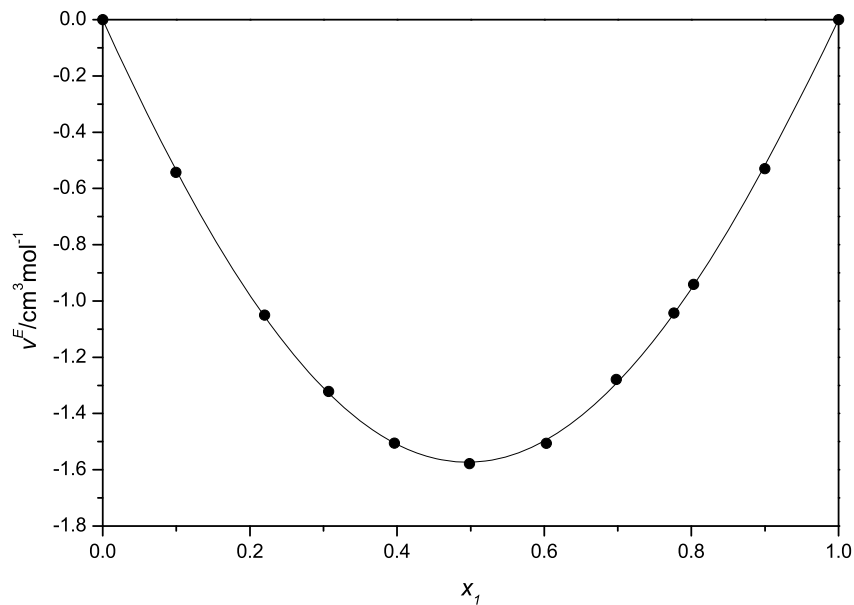
Der Wassergehalt des azeotropen Gemisches nimmt mit steigender Temperatur ab. Die gute Qualität der azeotropen Daten von Carswell und Morrill wird durch den nahezu linearen Verlauf im  $\log(P)$ -( $1/T$ )-Diagramm (Abb. 4.18) bestätigt.



**Abb. 4.17:** Azeotrope Zusammensetzung im System Wasser (1) + CHA (2). ●, Carswell und Morrill [77].



**Abb. 4.18:** Azeotrope Dampfdrücke im System Wasser (1) + CHA (2). ●, Carswell und Morrill [77].



**Abb. 4.19:** Exzessvolumen im System Wasser (1) + Cyclohexylamin (2) bei 30 °C Grenner u. a. [59].  
 ●, exp. Daten; —, Redlich-Kister-Ausgleich.

In der flüssigen Mischung der beiden Komponenten findet eine deutliche Volumenkontraktion statt. Abb. 4.19 zeigt den Verlauf des Exzessvolumens. Die Kurve verläuft sehr symmetrisch und es werden sehr große absolute Werte des Exzessvolumens erreicht.

Wasser und Cyclohexylamin sind entsprechend der Molmasse unterschiedlich groß. Außerdem kommt es in beiden Reinstoffen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, d. h., in der flüssigen Mischung kommt es zur Ausbildung von Clustern mit Hohlräumen. Die experimentellen Daten unterstützen die Annahme, dass die jeweils andere Molekülsorte in die Struktur der flüssigen Mischung sehr gut eingebaut werden kann. Ein weiteres Indiz für die Ausbildung von Solvatkomplexen durch Wasserstoffbrückenbindungen ist die negative Mischungsenthalpie [80].

Für das System Wasser + Cyclohexylamin sind nur experimentelle Daten für den Grenzaktivitätskoeffizienten von Cyclohexylamin in Wasser veröffentlicht worden (siehe Abb. 4.20). Die experimentellen Ergebnisse zeigen einen deutlichen Anstieg des Grenzaktivitätskoeffizienten mit zunehmender Temperatur. Dieses Ergebnis bestärkt die Annahme, dass es zwischen Wasser und Cyclohexylamin verstärkt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen/ionischen Wechselwirkungen kommt. Da diese Reaktion exotherm abläuft, führt eine Temperaturerhöhung zu einer Unterdrückung der Wechselwirkungen der Solvatkomplexe und somit zu einer Verschlechterung der Wechselwirkung, was einen Anstieg der Grenzaktivitätskoeffizienten bewirkt.

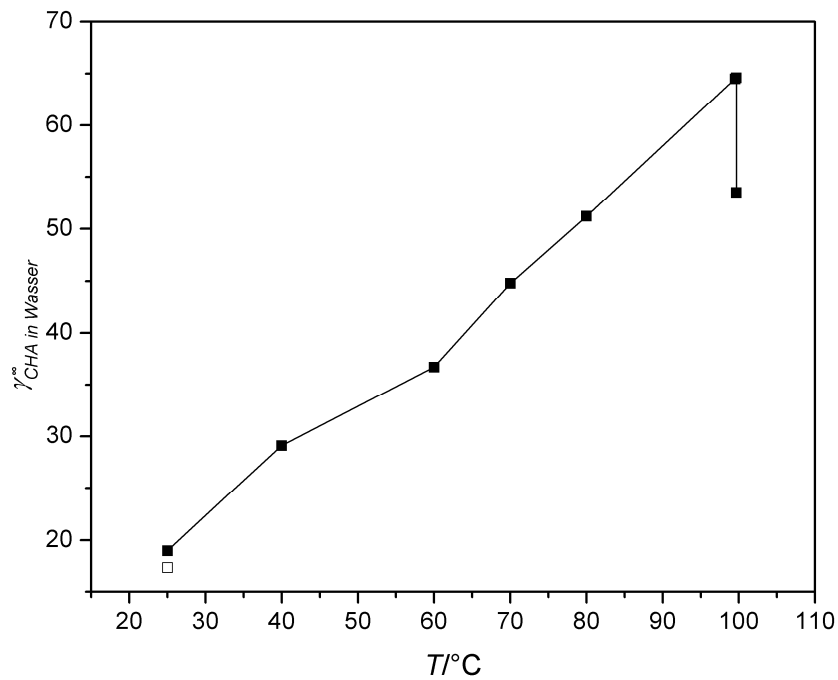


Abb. 4.20: Grenzaktivitätskoeffizienten von Cyclohexylamin in Wasser. ■, Bernauer u. a. [76]; □, Altschuh u. a. [76].

#### 4.2.6 Anilin + Cyclohexylamin

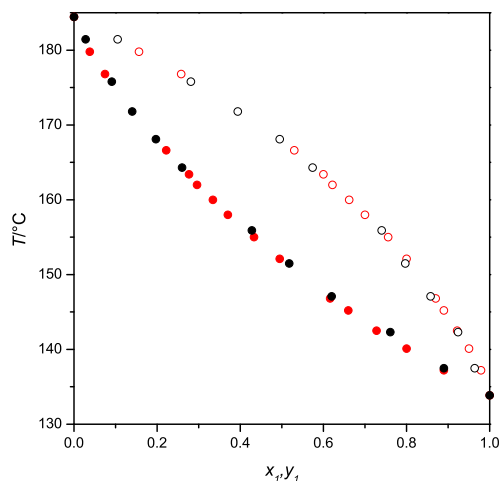
Tab. 4.5 gibt einen Überblick über die für das System Anilin + Cyclohexylamin vorhandenen Daten. Zharikov u. a. und Novak u. a. haben das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht bei Normaldruck bestimmt (Abb. 4.21). Zharikov u. a. haben außerdem Messungen bei reduziertem Druck durchgeführt, die Messdaten erweisen sich aber als inkonsistent.

Tab. 4.5: Übersicht über VLE-Daten im System Anilin + Cyclohexylamin.

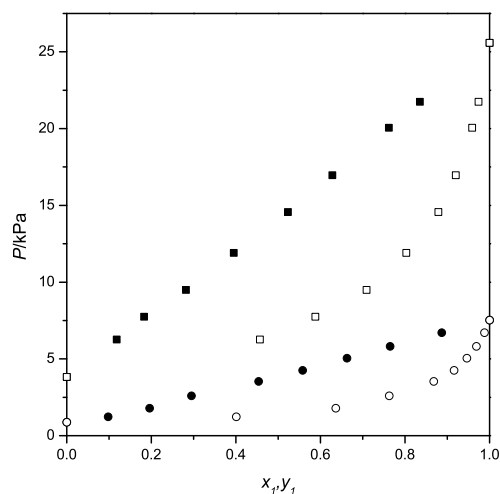
Autor	Art der Messung	Konsistenztest	Verwendung bei Parameteranpassung
Grenner u. a. 2005 [78]	x-y-P bei 60 und 90 °C	konsistent	Ja
Novak u. a. 1960 [81]	x-y-T bei 101,33 kPa	konsistent	Ja
Zharikov u. a. 1976 [82]	x-y-T bei 6,00 kPa	inkonsistent	Nein
	x-y-T bei 12,00 kPa	inkonsistent	Nein
	x-y-T bei 101,33 kPa	konsistent	Ja

Die eigenen isothermen VLE-Daten sind in Abb. 4.22 dargestellt. Die gemessenen Dampfdrücke liegen fast auf der Raoult'schen Geraden, d. h., das System verhält sich nahezu ideal. Es handelt sich dabei um den vollständigen Ausgleich verschiedener Wechselwirkungen. Im System Benzen + Cyclohexan kommt es zur Ausbildung eines homogenen Dampfdruckmaximums [44]. Dieses entsteht, da zwischen diesen beiden

Komponenten eine geringe Siedetemperaturdifferenz vorliegt und Unteranziehung zwischen dem aromatischen und dem cycloaliphatischen Ring auftritt. Diese Strukturgruppen sind im System Anilin + Cyclohexylamin ebenfalls vorhanden. Zusätzlich enthalten beide Moleküle eine Aminogruppe, welche durch Vorhandensein eines freien Elektronenpaares und von polar gebundenen Wasserstoffatomen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen fähig sind. Durch die Ausbildung von Kreuzassoziaten scheint die Unteranziehung, die zwischen dem aromatischen und dem cycloaliphatischen Ring vorliegt, exakt ausgeglichen zu werden. Einen in dieser Diskussion interessanten Einblick bietet das System Phenol + Cyclohexanol [44]. Statt der Aminogruppe besitzen die Moleküle entsprechend eine Hydroxylgruppe. Die abstoßenden Kräfte zwischen aromatischem und cycloaliphatischem Ring werden durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in diesem System sogar überkompensiert, sodass in der Mischung effektiv Überanziehung auftritt und ein homogenes Dampfdruckminimum ausgebildet wird. Dies ist möglich, da durch die Hydroxylgruppe stärkere Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden können, weil Sauerstoff eine höhere Elektronegativität aufweist als Stickstoff.

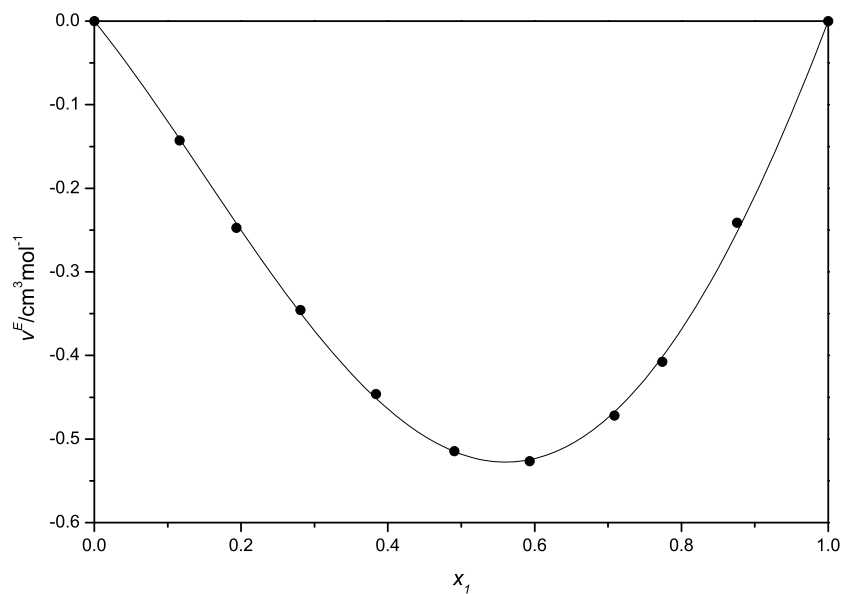


**Abb. 4.21:** Isobares VLE im System CHA (1) + Anilin (2) bei 101,3 kPa. ● und ○, Novak u. a. [81]; ● und ○, Zharikov u. a. [82]; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung.



**Abb. 4.22:** Isothermes VLE im System CHA (1) + Anilin (2). ● und ○, 60 °C; ■ und □, 90 °C; Grenner u. a. [78]; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung.

Abb. 4.23 zeigt den Verlauf der Exzessvolumina im System Cyclohexylamin + Anilin. Die Exzessvolumina sind über den gesamten Konzentrationsbereich negativ, das Minimum liegt nicht bei äquimolarer Zusammensetzung, sondern ist geringfügig zu höheren



**Abb. 4.23:** Exzessvolumen im System Cyclohexylamin (1) + Anilin (2) bei 30 °C Grenner u. a. [59].  
 ●, exp. Daten; —, Redlich-Kister-Ausgleich.

Cyclohexylaminkonzentrationen verschoben. Die Absolutwerte des Exzessvolumens erreichen nur ca. ein Drittel des Wertes im Vergleich zum System Wasser + Cyclohexylamin. Da beide Reinstoffe Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, scheint in der Struktur der flüssigen Mischung ein gegenseitiger Einbau möglich zu sein und führt auch zu einer Volumenkontraktion. Weil aber die Moleküle nahezu gleich groß sind und die Struktur der Flüssigkeit nicht so viele Hohlräume aufweist, wie z. B. in Wasser, sind die auftretenden Effekte nicht so stark ausgeprägt.

Die Grenzaktivitätskoeffizienten von Cyclohexylamin in Anilin wurden mit Hilfe der Differentialebulliometrie [59] bei 80, 90 und 100 °C mit 0,84, 0,94 und 1,03 bestimmt. Diese Werte deuten darauf hin, dass eine geringfügige Unteranziehung vorliegt und stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der VLE-Messung.

### 4.3 Ternäre Systeme

#### 4.3.1 Wasser + Toluol + Anilin

Im System Wasser + Toluol + Anilin sind zwei Randsysteme nur teilweise mischbar. Das ternäre System zeigt eine Mischungslücke ausgehend vom System Wasser + Toluol hin zu Wasser + Anilin. Da Toluol und Anilin nur in sehr geringem Umfang in Wasser löslich sind, ist in Abb. 4.24 in der Wasserecke des ternären Systems kein homogenes Gebiet erkennbar. Im Gegensatz dazu löst sich in Anilin deutlich mehr

Wasser als in Toluol, weswegen es im ternären System bei höheren Anilinkonzentrationen ein größeres homogenes Gebiet gibt. Mit zunehmender Temperatur wird die ternäre Mischungslücke kleiner, was dem Temperaturverhalten der binären Mischungslücken entspricht. Bei 25 °C wurden von Smith und Drexel [83] Konnoden und die Binodalkurve der organischen Phase gemessen. Es wurde gute Übereinstimmung mit eigenen Messdaten [84] festgestellt.

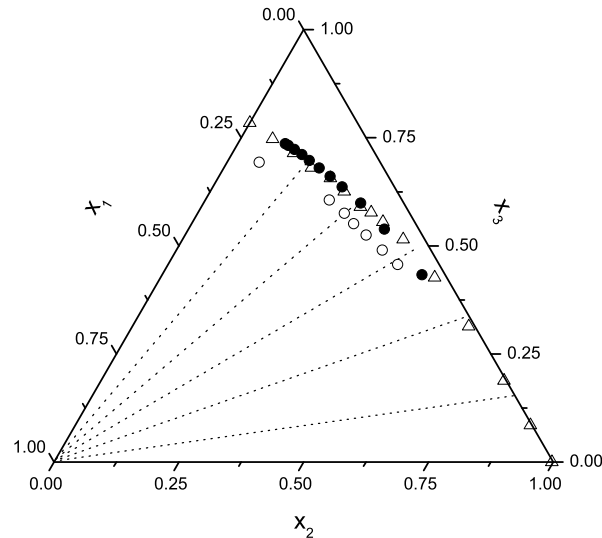


Abb. 4.24: LLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3). Binodalkurve: ●, 25 °C; ○, 60 °C, Grenner u. a. [84]; △, Binodalkurve bei 25 °C Smith und Drexel [83]; ----, Konnoden bei 25 °C Smith und Drexel [83].

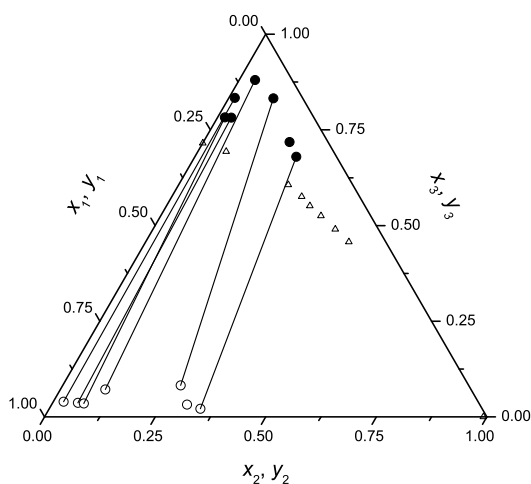


Abb. 4.25: Isothermes VLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) bei 60 °C, Klauck u. a. [85]. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung, △, Binodalkurve bei 60 °C.

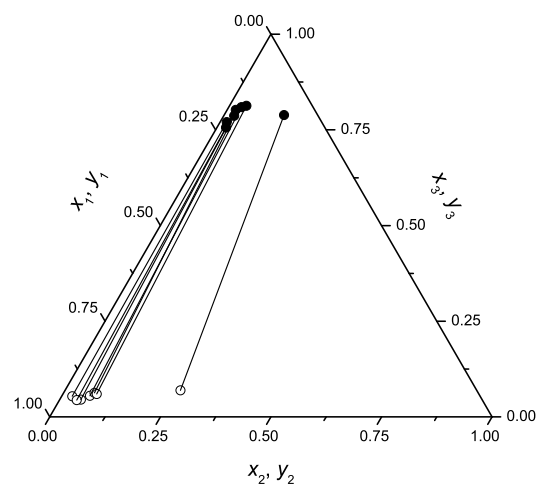


Abb. 4.26: Isothermes VLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) bei 90 °C, Klauck u. a. [85]. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung.

In Abb. 4.25 und 4.26 sind die Ergebnisse der VLE-Messung bei 60 und 90 °C dargestellt [85]. Die Flüssigzusammensetzungen liegen jeweils im homogenen Konzentrationsbereich. Die binären Randsysteme Wasser + Toluol und Wasser + Anilin weisen Heteroazeotrope auf, wobei die Dampfdruckerhöhung besonders im System Wasser + Toluol markant ist. Die gemessenen Dampfdrücke des ternären Systems liegen unterhalb des heteroazeotropen Dampfdruckes des binären Systems Wasser + Toluol. Es wurde somit kein ternärer azeotroper Punkt festgestellt. Die zugehörigen Dampfzusammensetzungen weisen jeweils hohe Wasserkonzentrationen auf, was sich aber durch die Wassergehalte der Dampfphasen der binären Heteroazeotrope mit etwa 95 Mol-% im System Wasser + Anilin und 50 Mol-% im System Wasser + Toluol im untersuchten Temperatur- und Druckbereich begründen lässt.

#### 4.3.2 Wasser + Toluol + Cyclohexylamin

Nur das binäre Randsystem Wasser + Toluol weist in diesem ternären System eine Mischungslücke auf. Die Unmischbarkeit erstreckt sich fast über den gesamten Konzentrationsbereich des binären Systems. Trotzdem sind im ternären System große Bereiche homogen, da Cyclohexylamin ein exzellenter Lösungsvermittler ist (siehe Abb. 4.27). Die ternäre Mischungslücke wird mit zunehmender Temperatur größer, was dem Verhalten der binären Mischungslücke genau entgegengesetzt ist. Scheinbar lässt die lösungsvermittelnde Wirkung von Cyclohexylamin, welche auch auf Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beruht, mit steigender Temperatur nach. Besonderes Verhalten der Systeme vom Typ Wasser + Kohlenwasserstoff + Cyclohexylamin wurde auch schon in Alkansystemen [1, 86] oder Cycloalkansystemen [87, 88] beobachtet. In diesen kommt es in einem begrenzten Temperaturintervall sogar zur Ausbildung von drei flüssigen Phasen.

Die gemessenen Konnoden zeigen gute Übereinstimmungen mit den durch Trübungstitation bestimmten Binodalkurven. Es fällt auf, dass die organische Phase ihre Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Bruttozusammensetzung stark ändert, während die Wasserphase bei beiden Temperaturen über 99 Mol-% Wasser enthält. Der kritische Punkt der Binodalkurve liegt somit weit in der Wasserecke, was zu der unsymmetrischen Verteilung der Konnoden führt.

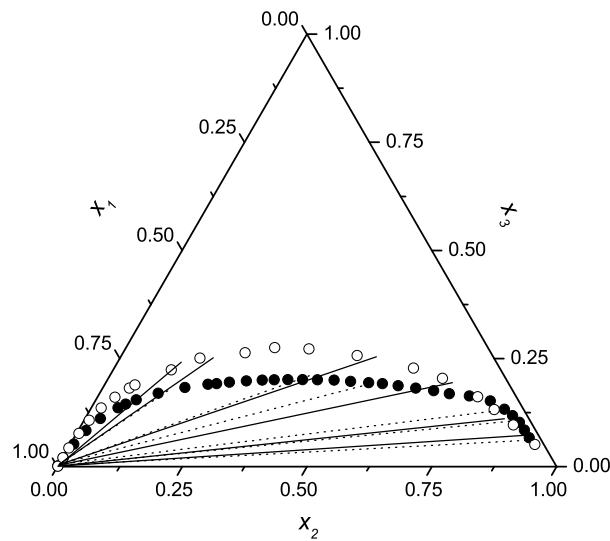


Abb. 4.27: LLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Cyclohexylamin (3). Binodalkurve: ●, 25 °C; ○, 60 °C, Konnoden: — 25 °C; - - - 60 °C; Klauck u. a. [86].

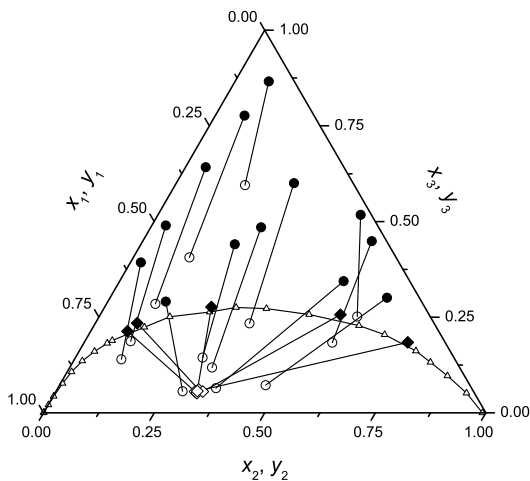


Abb. 4.28: VLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Cyclohexylamin (3) bei 60 °C. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung, Klauck u. a. [85]; △, Binodalkurve bei 60 °C, Klauck u. a. [86].

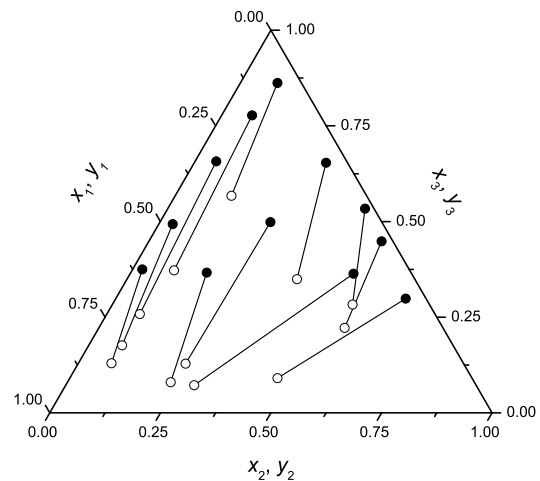


Abb. 4.29: VLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Cyclohexylamin (3) bei 90 °C. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung, Klauck u. a. [85].

Abb. 4.28 und 4.29 zeigen die Ergebnisse der VLE-Messung (veröffentlicht in [85]). Bei den Messungen wurde versucht den gesamten Konzentrationsbereich abzudecken. Bei 60 °C erfolgten Messungen mit heterogener Flüssigzusammensetzung, was bei 90 °C nicht möglich war, da der Systemdruck den Umgebungsdruck überschritt. Bei Messungen mit heterogener Flüssigzusammensetzung wurde nur die organische Phase der Flüssigkeitsprobe analysiert, da die Zusammensetzung der Wasserphase (Wasserge-



halt über 99 Mol-% Wasser) nicht aussagekräftig ist. Die Dampfzusammensetzungen der Messungen mit heterogener Flüssigzusammensetzung treffen in einem Punkt zusammen, wohingegen die dazugehörigen Dampfdrücke sich unterscheiden.

Dies wird besonders in Abb. 4.30 deutlich. Die Dampfdrücke der Messungen mit heterogener Flüssigphase steigen mit zunehmendem Gehalt an Toluol in der organischen Phase an.

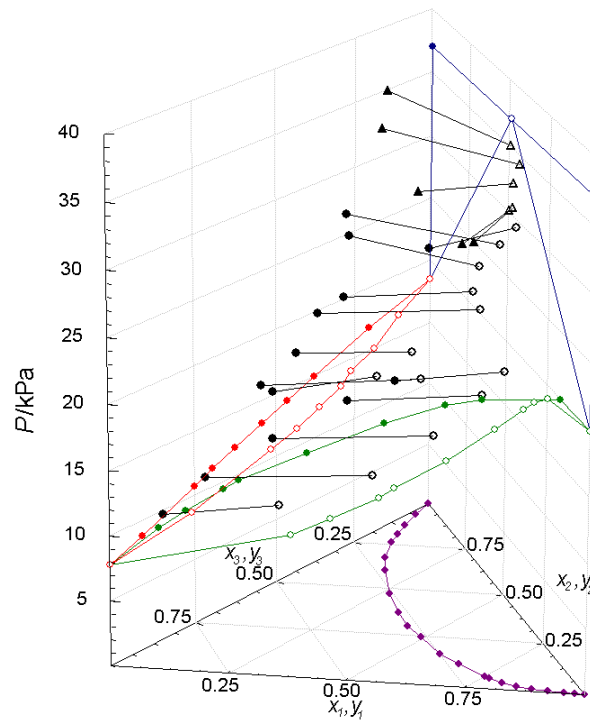


Abb. 4.30: VLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Cyclohexylamin (3) bei 60 °C. ● und ○, ternäre Flüssigkeit-Dampf-Konnoden, Klauck u. a. [85]; ● und ○, System Wasser (1) + Toluol (2), Jou u. Mather [46]; ● und ○, System Wasser (1) + Cyclohexylamin (3), Grenner u. a. [78]; ● und ○, System Toluol (2) + Cyclohexylamin (3), Grenner u. a. [59]; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung. ◆, Binodalkurve des ternären Systems, Klauck u. a. [86].

#### 4.3.3 Toluol + Anilin + Cyclohexylamin

In diesem ternären System tritt keine Mischungslücke auf, da alle Komponenten bei jeder Temperatur beliebig miteinander mischbar sind. Die VLE der binären Systeme enthalten keine azeotropen Punkte, welche somit auch im ternären System nicht zu erwarten sind. Abb. 4.31 und 4.32 zeigen die VLE-Konnoden. Bei 90 °C wurde eine größere Anzahl von Punkten gemessen, da die Dampfdrücke der ternären Mischung im Gebiet hoher Anilinkonzentration bei 60 °C zu gering für die verwendete Messtechnik waren.

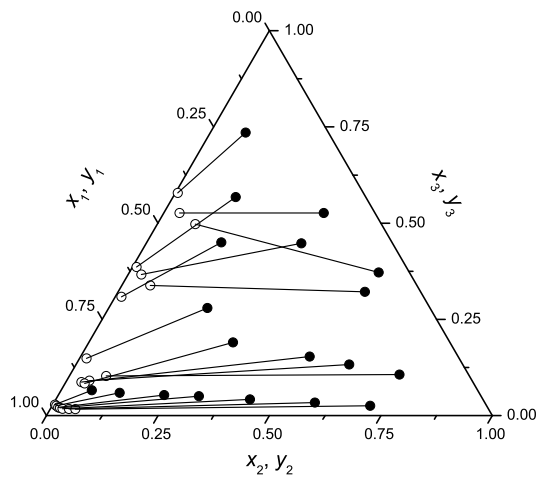


Abb. 4.31: Isothermes VLE im System Tolu- en (1) + Anilin (2) + Cyclohexyl- amin (3) bei 60 °C. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung, Klauck u. a. [85].

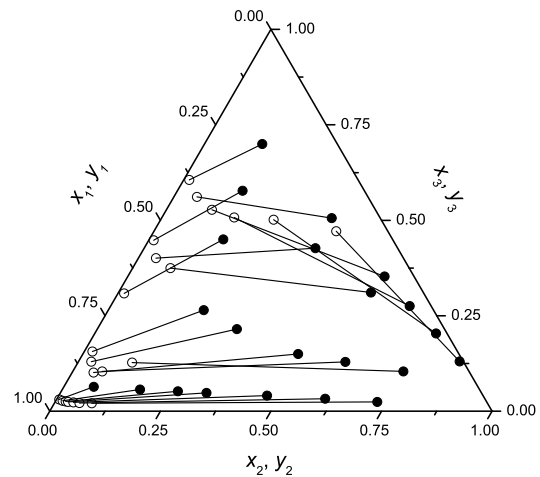


Abb. 4.32: Isothermes VLE im System Tolu- en (1) + Anilin (2) + Cyclohexyl- amin (3) bei 90 °C. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung, Klauck u. a. [85].

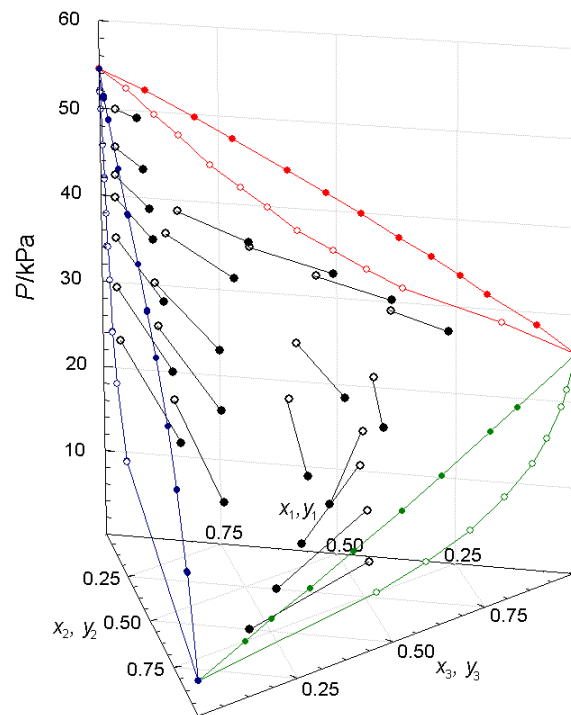


Abb. 4.33: VLE im System Tolu- en (1) + Anilin (2) + Cyclohexylamin (3) bei 90 °C. ● und ○, ternäre Flüssigkeit-Dampf-Konnoden, Klauck u. a. [85]; ● und ○, System Tolu- en (1) + Anilin (2), Schneider [55]; ● und ○, System Anilin (2) + Cyclohexylamin (3), Grenner u. a. [78]; ● und ○, System Tolu- en (1) + Cyclohexylamin (3), Grenner u. a. [59]; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung.

Abb. 4.33 zeigt die 3-D-Darstellung dieses Systems bei 90 °C. Ausgehend von den Siede- und Kondensationslinien der binären Randsysteme lässt sich der Verlauf der Siede- und Kondensationsflächen im ternären Raum darstellen. Wie zu erwarten, sind in

den Verläufen der ternären Konnoden keine Extrempunkte zu erkennen. Durch den deutlich geringeren Partialdruck der Komponente Anilin weisen die Flüssigzusammensetzungen einen deutlich höheren Anilingehalt auf.

#### 4.3.4 Wasser + Anilin + Cyclohexylamin

Dieses ternäre System wurde schon in der vorhergehenden Dissertation von Grenner [1] eingehend untersucht und soll hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

Das binäre Randsystem Wasser + Anilin weist eine Mischungslücke auf, wobei in der Anilinphase deutlich mehr Wasser gelöst wird als Anilin in der Wasserphase. Die ternäre Mischungslücke, die vom binären Randsystem ausgeht, ist wegen der guten lösungsvermittelnden Eigenschaft des Cyclohexylamins begrenzt. Die Mischungslücke, dargestellt in Abb. 4.34, ist bei 60 °C geringfügig größer als bei 25 °C, was dem Temperaturverhalten der binären Mischungslücke Wasser + Anilin entgegengesetzt ist. Die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbrückenbindungen und der ionischen Wechselwirkungen führt zu einer geringeren Löslichkeit mit steigender Temperatur.

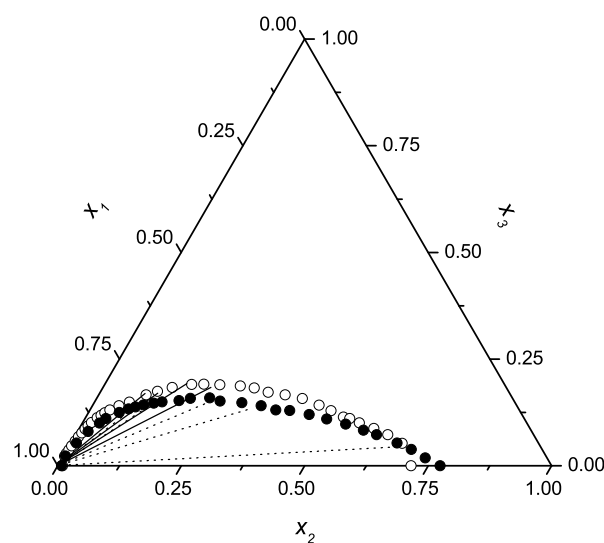


Abb. 4.34: LLE im System Wasser (1) + Anilin (2) + Cyclohexylamin (3). Binodalkurve: ●, 25 °C; ○, 60 °C; Konnoden: ---- 25 °C; —, 60 °C, Grenner u. a. [84]

Koperska und Cieślak [87] untersuchten die Binodalkurve und die Konnoden dieses ternären Systems bei 20 °C. Die experimentellen Daten, dargestellt in Abb. 4.35, zeigen gute Übereinstimmung mit eigenen Messergebnissen bei 25 °C, der Temperaturunterschied von 5 K hat keinen merklichen Einfluss auf den Verlauf von Binodalkurve und Konnoden. Von Koperska und Cieślak wurde eine deutlich geringere Löslichkeit von Wasser in Anilin festgestellt. Jedoch treten bei hohen Anilinkonzentrationen Wider-

sprüche zwischen den von Koperska und Cieślak bestimmten Konnoden und der Binodalkurve auf. Außerdem wird unser Messwert durch die weiteren LLE-Daten im binären System Wasser + Anilin bestätigt.

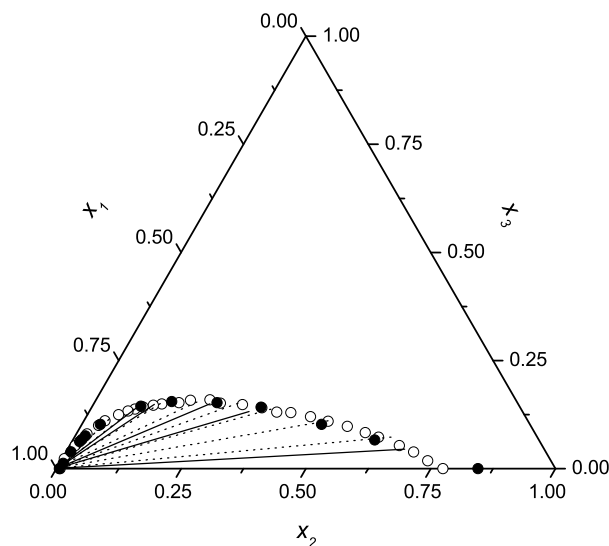


Abb. 4.35: LLE im System Wasser (1) + Anilin (2) + Cyclohexylamin (3). 20 °C: ●, Binodalkurve; —, Konnoden, Koperska und Cieślak [87]; 25 °C: ○, Binodalkurve; —, Konnoden, Grenner u. a. [84].

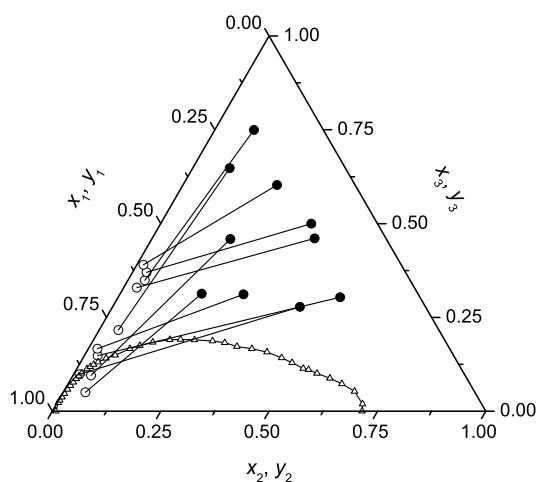


Abb. 4.36: Isothermes VLE im System Wasser (1) + Anilin (2) + Cyclohexylamin (3) bei 60 °C. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung, Klauck u. a. [85]; △, Binodalkurve bei 60 °C, Grenner u. a. [84].

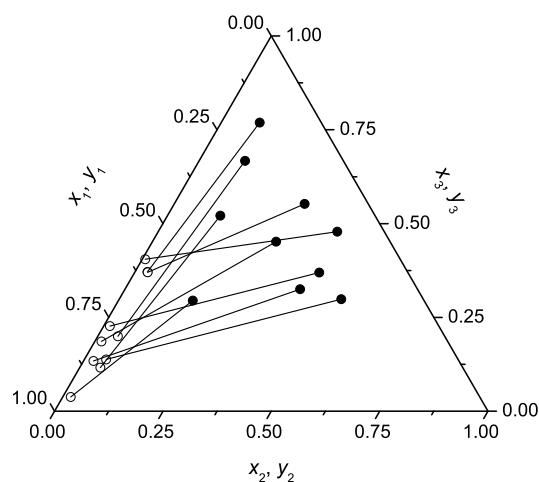
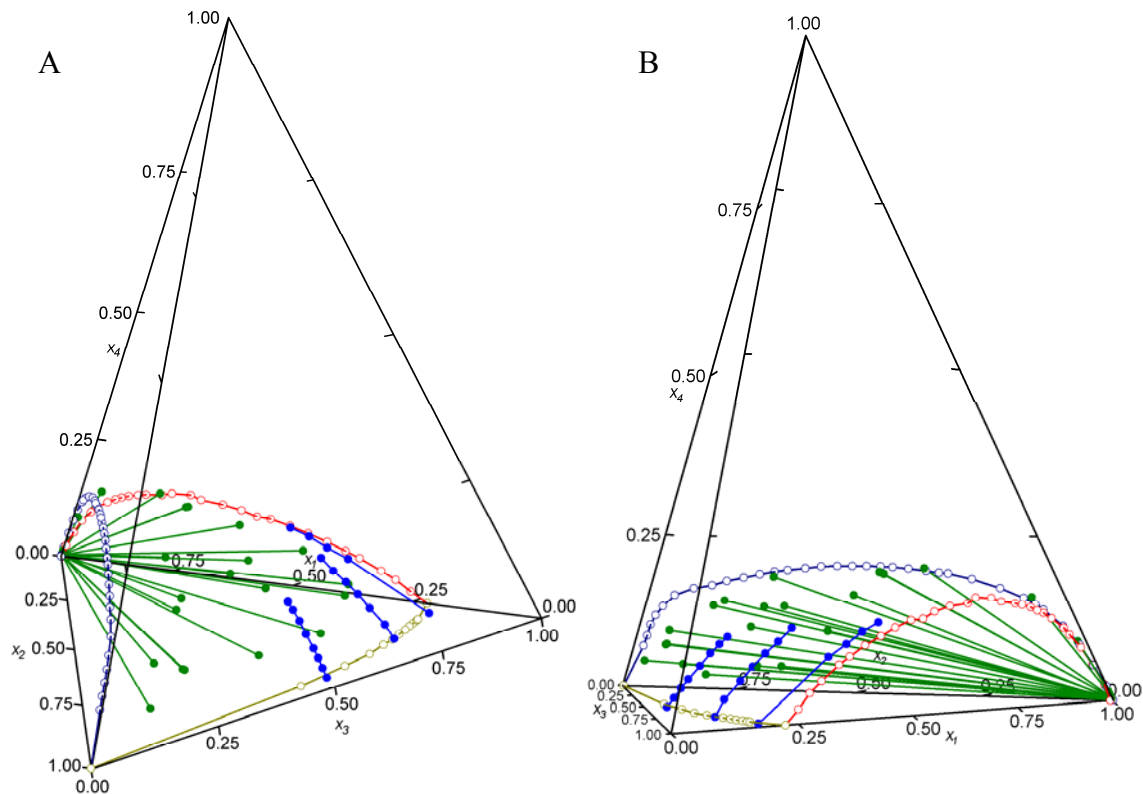


Abb. 4.37: Isothermes VLE im System Wasser (1) + Anilin (2) + Cyclohexylamin (3) bei 90 °C. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung, Klauck u. a. [85].

Abb. 4.36 und 4.37 zeigen das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht bei 60 und 90 °C. Aufgrund des deutlich geringeren Partialdruckes der Komponente Anilin befindet sich diese hauptsächlich in der Flüssigphase. Die Dampfphase weist hohe Wasseranteile auf. Grenner [1] hat in seiner Arbeit auf ein ternäres homogenes Azeotrop hingewiesen. Die gemessenen Dampfdrücke eines Messpunktes bei beiden Temperaturen liegen oberhalb des Reinstoffdampfdruckes aller beteiligten Komponenten, doch die Systeme Wasser + Cyclohexylamin und Wasser + Anilin weisen jeweils ein homogenes bzw. ein heterogenes Dampfdruckmaximum auf. Die gemessenen ternären Dampfdrücke liegen unterhalb dieser binären azeotropen Dampfdrücke (bei 60 °C: binär (Wa + CHA) 22,14 kPa, ternär 20,12 kPa; bei 90 °C: binär (Wa + CHA) 79,43 kPa, ternär 70,94 kPa). Somit liegt kein ternäres homogenes Dampfdruckmaximum vor.

#### **4.4 Das quaternäre System Wasser + Toluol + Anilin + Cyclohexylamin**

Das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des Vierkomponentensystems wird in einem Tetraeder, wie in Abb. 4.38 und 4.39, dargestellt. Der Verlauf des Zweiphasengebietes kann ausgehend von den Mischungslücken der ternären Randsysteme abgeschätzt werden. Das Zweiphasengebiet könnte somit als Tunnel über der Grundfläche des Tetraeders (System Wasser + Toluol + Anilin) zwischen den Seitenflächen, d. h. den Systemen Wasser + Toluol + Cyclohexylamin und Wasser + Anilin + Cyclohexylamin betrachtet werden. Ausgehend von der ternären Mischungslücke im System Wasser + Toluol + Anilin wurden bei 25 °C Kurven auf der quaternären Binodalfäche durch Trübungstitation bestimmt. Die gemessenen Kurven stehen in Einklang mit den Messergebnissen der anliegenden ternären Randsysteme. Zusätzlich wurden im quaternären Raum Konnoden bestimmt. Wiederum ist eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten der ternären Randsysteme, den gemessenen Binodalkurven im quaternären Raum und den quaternären Konnoden festzustellen. Zur Bestimmung der Konnoden wurden die Bruttozusammensetzungen der Mischungen so ausgewählt, dass der gesamte heterogene Raum beschrieben wird. Die experimentellen Daten, welche im Rahmen einer Diplomarbeit von Unger [89] bestimmt wurden, befinden sich im Anhang in Tab. A 7 und Tab. A 8.

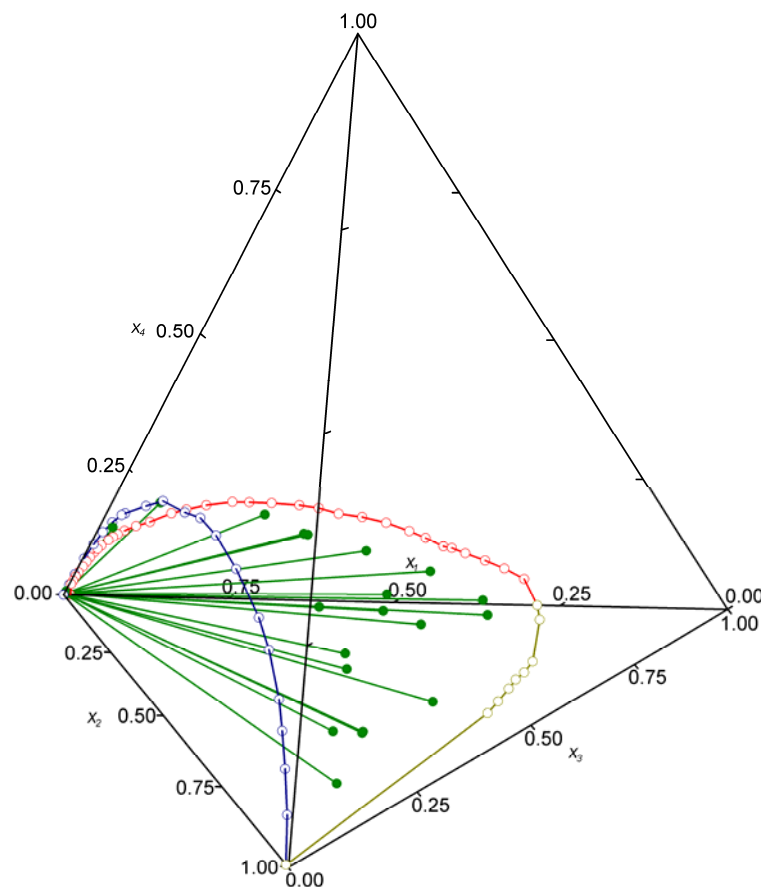


**Abb. 4.38: LLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) bei 25 °C. Binodalkurven in den ternären Randsystemen: ○, Wasser + Toluol + Cyclohexylamin, Klauck u. a. [86]; ○, Wasser + Anilin + Cyclohexylamin, Grenner u. a. [84]; ○, Wasser + Toluol + Anilin, Grenner u. a. [84]; ●, Kurven auf der quaternären Binodalfläche, exp. Daten dieser Arbeit [Tab. A 6]; ●, Konnoden im quaternären Raum, exp. Daten dieser Arbeit [Tab. A 7]. A, B verschiedene Perspektiven.**

Besonders in Perspektive B in Abb. 4.38 ist gut zu erkennen, dass die organische Phase in ihrer Zusammensetzung stark variiert, wohingegen in der wässrigen Phase kaum eine Änderung der Zusammensetzung festzustellen ist. Der Wassergehalt der wässrigen Phase beträgt bei nahezu allen Mischungen über 99 Mol-%. Auffällig ist die geringe Löslichkeit von Toluol in der wässrigen Phase, die Konzentration liegt bei etwa 0,01 Mol-%. Auch Anilin und Cyclohexylamin, welche aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser besser in Wechselwirkung treten könnten (das binäre System Wasser + Cyclohexylamin ist im gesamten Konzentrationsgebiet homogen), sind nur zu sehr geringen Anteilen in der wässrigen Phase gelöst (die Konzentration liegt jeweils unter 0,5 Mol-%). Auch bei sehr hohen Wasseranteilen der Bruttozusammensetzung ändert sich die Zusammensetzung der wässrigen Phase nicht. Der kritische Punkt des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts (der Punkt also an dem beide Konnodenendpunkte eine identische Zusammensetzung aufweisen) muss somit sehr stark in die Wasserecke verschoben sein.

Abb. 4.39 zeigt das quaternäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht bei 60 °C. Es wird ersichtlich, dass die Mischungslücken in den ternären Randsystemen Wasser + Toluol +

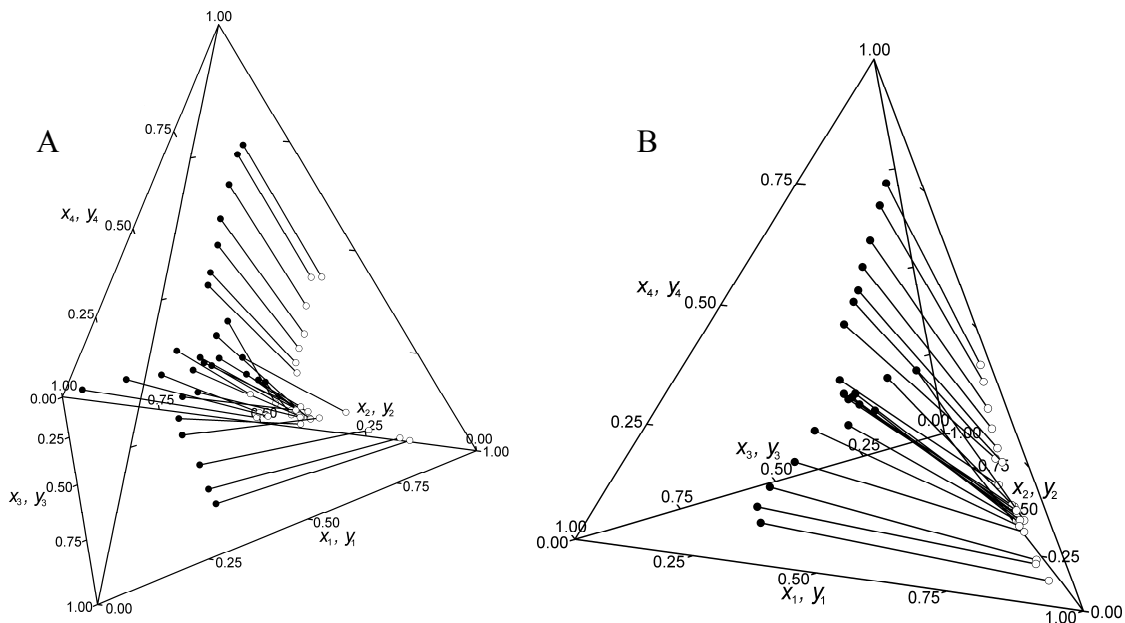
Cyclohexylamin und Wasser + Anilin + Cyclohexylamin sich gegenüber 25 °C vergrößert haben, wohingegen sich die Mischungslücke im System Wasser + Toluol + Anilin verkleinert hat. Im quaternären System hat dies gegenläufige Auswirkungen: Nahe dem Randsystem Wasser + Toluol + Anilin, also der Grundfläche des Tetraeders, haben sich die quaternären Konnoden verkürzt, d. h., der Wassergehalt der organischen Phase hat abgenommen. Im mittleren Konzentrationsbereich hat sich die Mischungslücke vergrößert, d. h., der maximale Cyclohexylamingehalt der organischen Phase hat zugenommen. Die zugehörige wässrige Phase hat sich nicht verändert, der kritische Punkt bleibt weiter stark in die Wasserecke verschoben.



**Abb. 4.39:** LLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) bei 60 °C. Binodalkurven in den ternären Randsystemen: ○, Wasser + Toluol + Cyclohexylamin, Klauck u. a. [86]; ○, Wasser + Anilin + Cyclohexylamin, Grenner u. a. [84]; ○, Wasser + Toluol + Anilin, Grenner u. a. [84]; ●, Konnoden im quaternären Raum, exp. Daten dieser Arbeit [Tab. A 8].

Bei der graphischen Darstellung der gemessenen Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte treten Darstellungsprobleme auf. Zusätzlich zu der Zusammensetzung eines Messpunktes, welche sich in einer dreidimensionalen Darstellung erfassen lässt, weist jeder Messpunkt auch einen Dampfdruck auf. Um trotzdem die erfassten Messdaten darstellen zu können, welche in Tab. A 9 und Tab. A 10 zusammengestellt sind, werden die Flüssig-

keit-Dampf-Konnoden unabhängig vom jeweiligen Dampfdruck in einem Tetraeder aufgetragen. Wie Abb. 4.40 zeigt, wurden die Messpunkte im gesamten Konzentrationsgebiet verteilt. Bei den Messungen bei 60 °C musste auf Messungen mit hohen Anilinkonzentrationen verzichtet werden, da der Dampfdruck den messbaren Minimaldruck unterschritt. Bei den 90 °C Messungen hingegen konnten einige Messungen mit hohem Toluen- oder Wassergehalten nicht durchgeführt werden, da der Dampfdruck den Umgebungsdruck überschritt.



**Abb. 4.40:** VLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4). A bei 60 °C und B bei 90 °C: ● und ○, Sumpf- und Dampfzusammensetzung; exp. Daten dieser Arbeit [Tab. A 9] und [Tab. A 10].

Die Konzentration von Anilin in der Dampfphase ist sehr gering. Der Verteilungskoeffizient der Anilinkonzentration von der Dampf zu der Flüssigkeitskonzentration bei 60 °C liegt im Mittel bei 0,035 und bei 90 °C bei 0,052, d. h., bei 60 °C wird maximal ein Anteil im Dampf von 2,5 Mol-% und bei 90 °C von 2,4 Mol-% erreicht. Der Grund hierfür ist der deutlich geringere Dampfdruck von Anilin. Auffällig ist, dass sich die Dampfzusammensetzungen in einem kleinen Konzentrationsbereich bündeln.



## 5 Berechnung

### 5.1 Reinstoffparameter

Von den verwendeten Modellen werden zur Berechnung verschiedene Reinstoffeigenschaften benötigt. Bei den Aktivitätskoeffizientenmodellen wurde die Poynting-Korrektur angewendet, somit muss das molare Volumen der Reinstoffe angegeben werden. Des Weiteren wird der Sättigungsdampfdruck der reinen Stoffe benötigt. Dieser wird zweckmäßiger Weise aus einer Dampfdruckgleichung berechnet, häufig wurde für die verwendeten Stoffe die Antoine-Gleichung benutzt. Die verwendeten Dampfdruckgleichungen und dazugehörige Parameter sind im Anhang zusammen mit den Molvolumina in Tab. A 13 aufgelistet.

Für die Anwendung des UNIQUAC-Modells werden zusätzlich noch die van der Waals Flächen- und Volumenparameter  $r_i$  und  $q_i$  nach Bondi [18] benötigt, welche z. B. der DECHEMA Datensammlung für LLE-Daten [90] entnommen werden können.

Zur Anwendung der ESD-Zustandsgleichung werden für jeden beteiligten Stoff die Formparameter  $c$  bzw.  $q$ , die Wechselwirkungsenergie des attraktiven Terms  $\varepsilon/k$  sowie der charakteristische Größenparameter  $b$  benötigt. Handelt es sich um einen assoziierenden Stoff, sind zusätzlich die Parameter Assoziationsvolumen  $K_{AB}/v^*$  und Assoziationsenergie  $\varepsilon_{HB}/RT_c$  der Wasserstoffbrückenbindungen erforderlich.

Die Reinstoffparameter wurden, wenn möglich, aus der Literatur (Elliott und Lira [91]) übernommen, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen zu ermöglichen. In der von Elliott und Lira veröffentlichten Datenbank sind jedoch keine Parameter für die Substanzen Anilin und Cyclohexylamin enthalten. Deswegen werden die Reinstoffparameter an Dampfdruckdaten und Molvolumina der reinen Flüssigkeit durch Minimierung folgender Fehlerfunktion angepasst:

$$Q = \sum \left( \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{ber}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum \left( \frac{v_{\text{exp}} - v_{\text{ber}}}{v_{\text{exp}}} \right)^2. \quad (5.1)$$

Die Dampfdruckdaten und Flüssigkeitsdichten wurden nach einer Korrelation von Daubert und Danner [92] vom Design Institute for Physical Properties (DIPPR) berechnet. Die erhaltenen Dampfdrücke haben eine Unsicherheit von 5 %, die Flüssigkeitsdichten für Anilin 1 % und für Cyclohexylamin 3 %. Die Ergebnisse der Parameteranpassung sind in Tab. A 11 wiedergegeben.

Bei der Bestimmung der Reinstoffparameter für Wasser wurde von Suresh und Elliott [22] der Reinstoffparameterdatensatz ausgewählt, welcher die kritische Temperatur  $T_c$ , den kritischen Druck  $P_c$ , den azentrischen Faktor  $\omega$  gut annähert, den Dampfdruck mit einer Abweichung von unter 3 % beschreibt und am besten das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Wasser + Benzen wiedergibt. Ziel war es dabei, einen optimalen Größenparameter  $b$  zu bestimmen, da dieser einen großen Einfluss auf die Entropie der Mischung hat und somit eine wesentliche Einflussgröße auf die Löslichkeit darstellt.

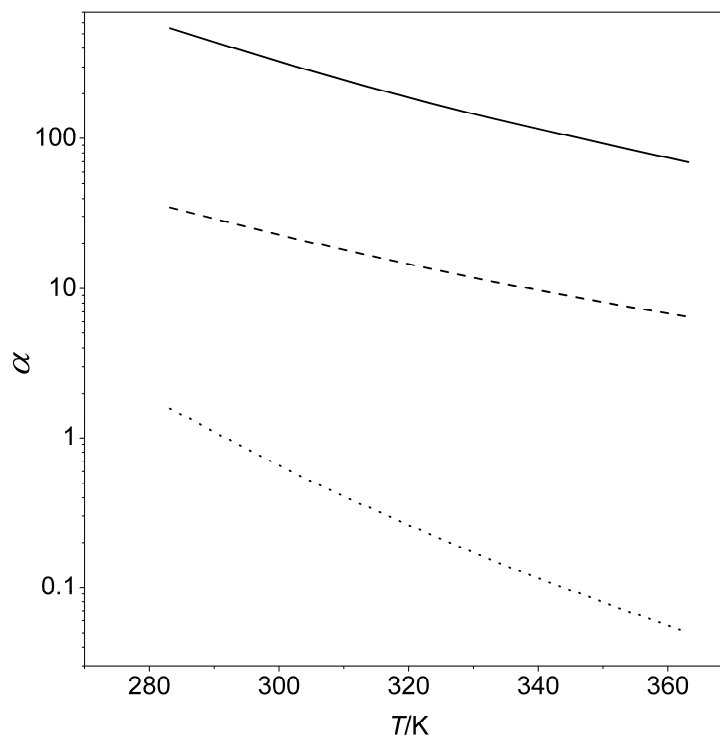


Abb. 5.1: Assoziationsstärke  $\alpha$  der Reinstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur. ...., Anilin; --, Cyclohexylamin; —, Wasser.

Abb. 5.1 zeigt die Assoziationsstärke  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Temperatur im untersuchten Temperaturbereich. Wasser zeigt erwartungsgemäß die stärkste Assoziation. Die Assoziationsstärke der Amine ist im gesamten Temperaturbereich geringer: bei Cyclohexylamin etwa eine Zehnerpotenz und bei Anilin mehr als zwei Zehnerpotenzen.

## 5.2 Parameteranpassung der binären Systeme

Die Parameteranpassung der binären Systeme erfolgt unter Anwendung folgender von Renon u. a. [93] vorgeschlagener Fehlerfunktion:

$$Q = \Pi_1 \sum_i \left( \frac{100}{P_{\text{exp}}} \right)_i^2 (P_{\text{ber}} - P_{\text{exp}})_i^2 + \Pi_2 \sum_i (100)_i^2 (y_{1,\text{ber}} - y_{1,\text{exp}})_i^2 + \Pi_3 \sum_i (100)_i^2 (x'_{1,\text{ber}} - x'_{1,\text{exp}})_i^2 + \Pi_4 \sum_i (100)_i^2 (x''_{1,\text{ber}} - x''_{1,\text{exp}})_i^2 \quad (5.2)$$

$\Pi_i$  sind dabei Wichtungsfaktoren, mit deren Hilfe bestimmte Arten von experimentellen Ergebnissen verschieden stark berücksichtigt werden können.  $P$  und  $y$  sind die bei der VLE-Messung bestimmten Drücke bzw. Dampfzusammensetzungen,  $x'$  und  $x''$  die Zusammensetzungen der verschiedenen Phasen bei LLE-Messungen. Da bei VLE-Messungen bei der Bestimmung der Dampfzusammensetzung größere Abweichungen auftreten können, wurde der Wichtungsfaktor der Dampfphase  $\Pi_2$  auf 0,0001 festgelegt. Die Qualität der binären Anpassung kann anhand der Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Werten bestimmt werden. In dieser Arbeit werden relative Fehler für den Druck (REL) und absolute Fehler (ABS) für die Zusammensetzung angegeben, alternativ könnte auch der geometrisch gemittelte Fehler (RMS für root mean square) verwendet werden.  $Z$  ist die jeweils betrachtete Größe also Druck  $P$ , Dampfzusammensetzung  $y$  oder Flüssigzusammensetzung  $x$ , und  $n$  ist die Anzahl der Messpunkte.

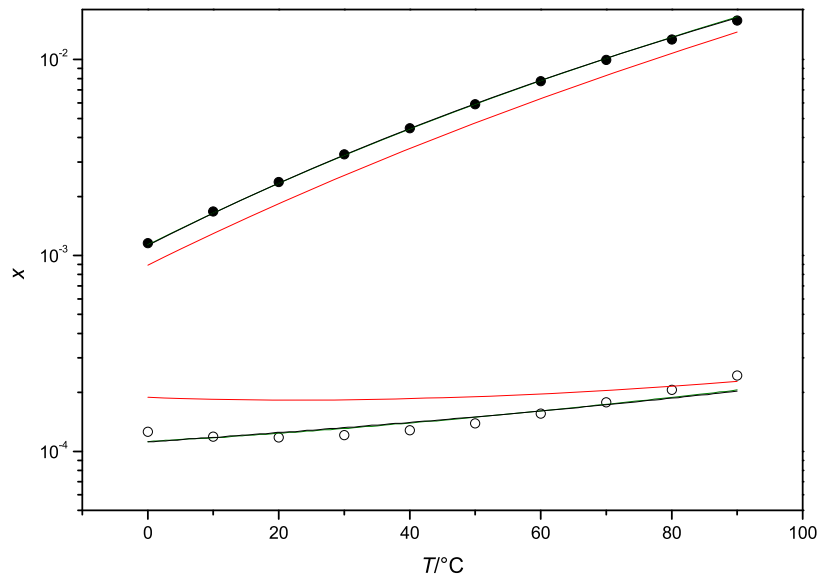
$$\begin{aligned} \text{ABS: } \Delta Z &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_{\text{ber},i} - Z_{\text{exp},i}| \\ \text{REL: } \Delta Z &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Z_{\text{ber},i} - Z_{\text{exp},i}|}{Z_{\text{exp},i}} \\ \text{RMS: } \Delta Z &= \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{Z_{\text{ber},i} - Z_{\text{exp},i}}{Z_{\text{exp},i}} \right)^2} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Alle ermittelten binären Parameter sind mit den Abweichungen von den experimentellen Daten im Anhang in Tab. A 16 zusammengefasst.

### 5.2.1 Wasser + Toluol

Das binäre System Wasser + Toluol bereitet aufgrund der ausgeprägten Mischungslücke einige Schwierigkeiten bei der Modellierung. Wird die Mischungslücke nicht exakt beschrieben, führen geringe Abweichungen in der Flüssigkeitszusammensetzung zu starken Abweichungen der berechneten Dampfdrücke der Mischungen.

Abb. 5.2 zeigt das Ergebnis der simultanen Anpassung der experimentellen VLE- und LLE-Daten. Mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen sind beide flüssige Phasen relativ gut beschreibbar, wohingegen bei der ESD-Zustandsgleichung größere Abweichungen



**Abb. 5.2:** LLE im System Wasser (1) + Toluol (2) [42]. ●,  $x_{\text{Wasser}}$ ; ○,  $x_{\text{Toluol}}$ ; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

auftreten. Das Minimum der Toluollöslichkeit in der Wasserphase bei ungefähr 20 °C wird von den Aktivitätskoeffizientenmodellen nicht wiedergegeben. Bei Verwendung der ESD-Zustandsgleichung wird bei der korrekten Temperatur ein Löslichkeitsminimum modelliert. Die beiden Aktivitätskoeffizientenmodelle lieferten zudem sehr ähnliche Ergebnisse, weswegen in Abb. 5.2 nur eine Kurve sichtbar ist.

**Tab. 5.1:** Abweichungen bei der Parameteranpassung im binären System Wasser + Toluol.

	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	2,74	2,58	11,29
$\Delta y/\text{Mol-}\%$	1,50	1,46	6,63
$\Delta x/\text{Mol-}\%$	0,0068	0,0076	0,0576

Die Anpassungsergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Die heteroazeotropen Punkte können mit Hilfe der Aktivitätskoeffizientenmodelle deutlich besser angepasst werden. Die ESD-Zustandsgleichung kann das Heteroazeotrop nur mit einer etwa fünf-fach höheren Abweichung in Dampfdruck und Dampfzusammensetzung beschreiben. Der Grund hierfür liegt in der unzureichenden Beschreibung des LLE. Werden nur LLE- oder VLE-Daten zur Parameteranpassung verwendet, so sinkt der Fehler des zur Anpassung verwendeten Datentyps. Die Vorausberechnungsqualität der jeweils anderen Datenart nimmt folglich ab. Ursache für das schlechtere Abschneiden der ESD-

Zustandsgleichung gegenüber den Aktivitätskoeffizientenmodellen ist auch die geringere Anzahl anpassbarer Parameter (vgl. Abschnitt 6).

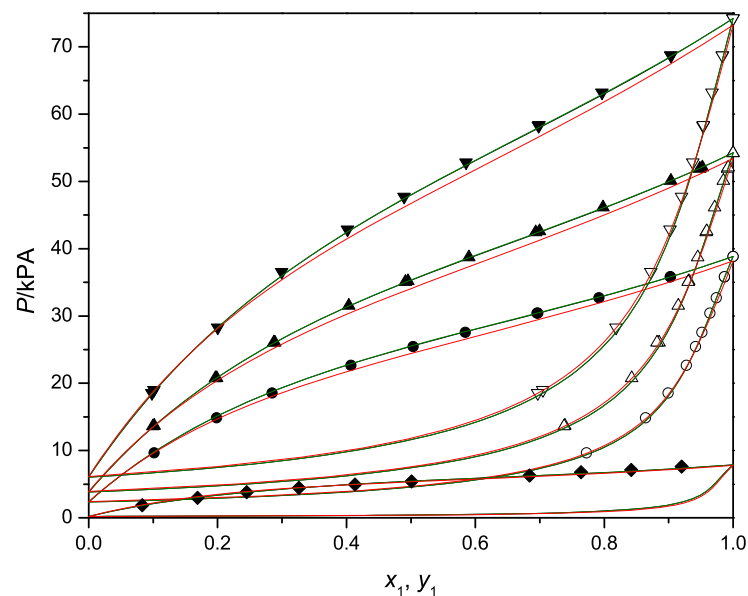
### 5.2.2 Toluol + Anilin

Die Beschreibung der experimentellen Daten gelingt mit Hilfe der Aktivitätskoeffizientenmodelle sehr gut. Die Abweichung der Anpassungsergebnisse von den experimentellen Daten beträgt für die Aktivitätskoeffizientenmodelle weniger als 1 % für den Dampfdruck und weniger als 0,5 Mol-% für die Dampfzusammensetzung. Mit der ESD-Zustandsgleichung liegen die Fehler bei 2,84 % für den Dampfdruck und 0,26 Mol-% für die Dampfzusammensetzung (vgl. Tab. 5.2).

**Tab. 5.2:** Abweichungen bei der Parameteranpassung im binären System Toluol + Anilin.

	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	0,75	0,65	2,84
$\Delta y/\text{Mol-}\%$	0,35	0,35	0,26

Die Ergebnisse der VLE-Anpassung sind in den Abb. 5.3 und 5.4 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Anpassungen mit dem UNIQUAC- und dem NRTL-Modell sehr ähnliche Resultate liefern, die zugehörigen Kurven überdecken sich in weiten Bereichen. Die berechneten Reinstoffdampfdrücke von Toluol zeigen Abweichungen zwi-



**Abb. 5.3:** VLE im System Toluol (1) + Anilin (2). ●, 80 °C [55]; ▲, 90 °C [55]; ▼, 100,02 °C [55]; ◆, 40 °C [52]; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung.

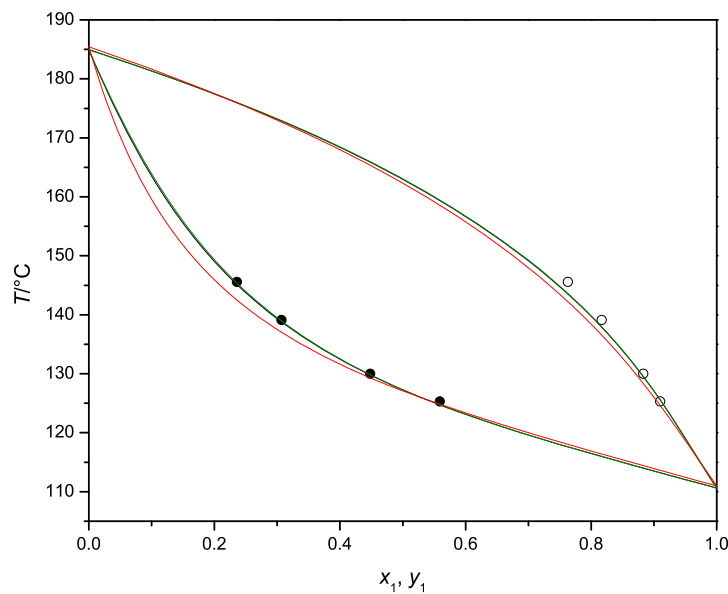


Abb. 5.4: VLE im System Toluene (1) + Anilin (2) bei 101,33 kPa [51]. ●, Flüssigzusammensetzung; ○, Dampfzusammensetzung; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

schen den Aktivitätskoeffizientenmodellen, bei denen die Dampfdrücke mit der Antoine-Gleichung berechnet werden und gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen, und der ESD-Zustandsgleichung. Offensichtlich wurde bei der Bestimmung der Toluene-ESD-Reinstoffparameter eine andere Datenquelle für Reinstoffdampfdrücke verwendet. Es wurde trotzdem der in der Literatur veröffentlichte Reinstoffparameterdatensatz [91] verwendet, um die Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten zu gewährleisten, auch wenn dadurch Abstriche bei den Ergebnissen der ESD-Zustandsgleichung hingenommen werden müssen.

### 5.2.3 Toluene + Cyclohexylamin

Abb. 5.5 zeigt das Anpassungsergebnis der simultanen Modellierung der experimentellen Ergebnisse bei 60 und 90 °C. Bei Verwendung des UNIQUAC- oder des NRTL-Modells werden sehr gute Anpassungsergebnisse für den Dampfdruck erreicht; die Abweichungen liegen bei 0,31 % (siehe Tab. 5.3). Die Dampfzusammensetzung wird mit einer etwas größeren Abweichung von etwa 1,1 Mol-% beschrieben. Mit der ESD-

Tab. 5.3: Abweichungen bei der Parameteranpassung im binären System Toluene + Cyclohexylamin.

	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	0,31	0,31	1,12
$\Delta y/\text{Mol-\%}$	1,11	1,10	1,69

Zustandsgleichung werden bei der Modellierung etwas größere Fehler erhalten; der Dampfdruck weicht um 1,12 % und die Dampfzusammensetzung um 1,7 Mol-% ab.

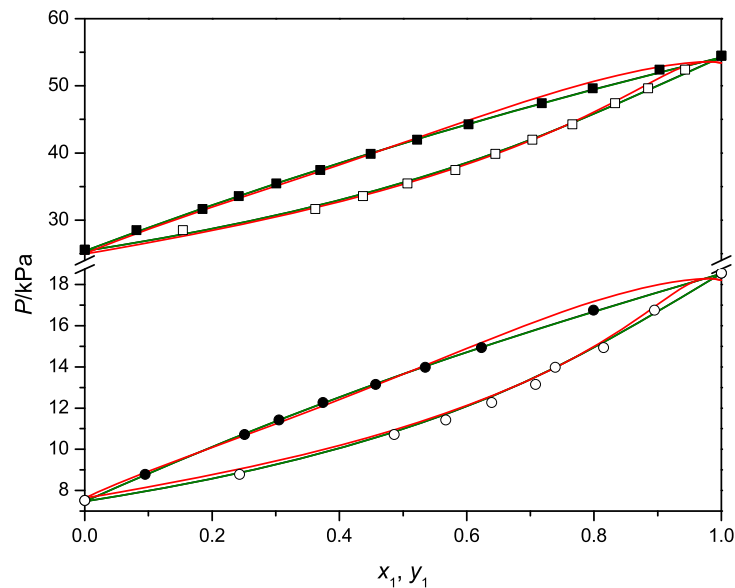


Abb. 5.5: VLE im System Toluol (1) + Cyclohexylamin (2) [59]. ● und ○, 60 °C; ■ und □, 90 °C; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

In Abb. 5.5 wird der geringe Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Aktivitätskoeffizientenmodelle deutlich, die entsprechenden Kurven überlagern sich im Diagramm fast vollständig. Mit der ESD-Zustandsgleichung wird bei sehr hohen Toluolkonzentrationen ein homogenes Dampfdruckmaximum berechnet. Der Grund hierfür liegt wieder, wie schon im Abschnitt 5.2.2 erläutert, in der Abweichung des aus den Reinstoffparametern berechneten Reinstoffdampfdruckes und des experimentellen Druckes von Toluol. Da der durch die Reinstoffparameter vorgegebene Dampfdruck zu gering ist, werden die experimentellen Daten unter Annahme eines Azeotropes modelliert.

#### 5.2.4 Wasser + Anilin

Die Beschreibung der asymmetrischen Mischungslücke des binären Systems Wasser + Anilin (dargestellt in Abb. 5.6) gelingt mit den verschiedenen thermodynamischen Modellen in unterschiedlicher Qualität. Mit der NRTL-Gleichung können beide Äste der Binodalkurve sehr gut beschrieben werden, nur der Wassergehalt in der anilinreichen Phase wird bei Temperaturen unter 45 °C unterschätzt. Mit Hilfe der UNIQUAC-Gleichung wird der Wassergehalt der anilinreichen Phase ebenfalls zu gering berechnet,

wobei auch größere Abweichungen bei der Anpassung der wasserreichen Phase auftreten. Bei Anwendung der ESD-Zustandsgleichung wird die anilinreiche Phase ebenfalls mit zu geringem Wassergehalt berechnet und die Wasserphase mit zu geringem Anilinhalt. Mit Hilfe der ESD-Gleichung wird jedoch die obere kritische Mischungstemperatur dieses binären Systems deutlich besser beschrieben.

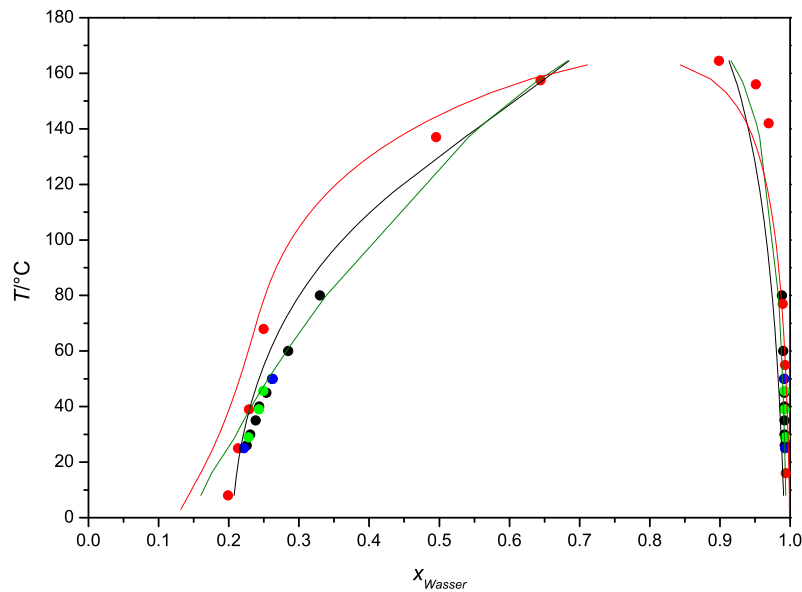


Abb. 5.6: LLE im System Wasser + Anilin. Exp. LLE-Daten: ●, [65] [Tab. A 4]; ●, [66]; ●, [63]; ●, [61]; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

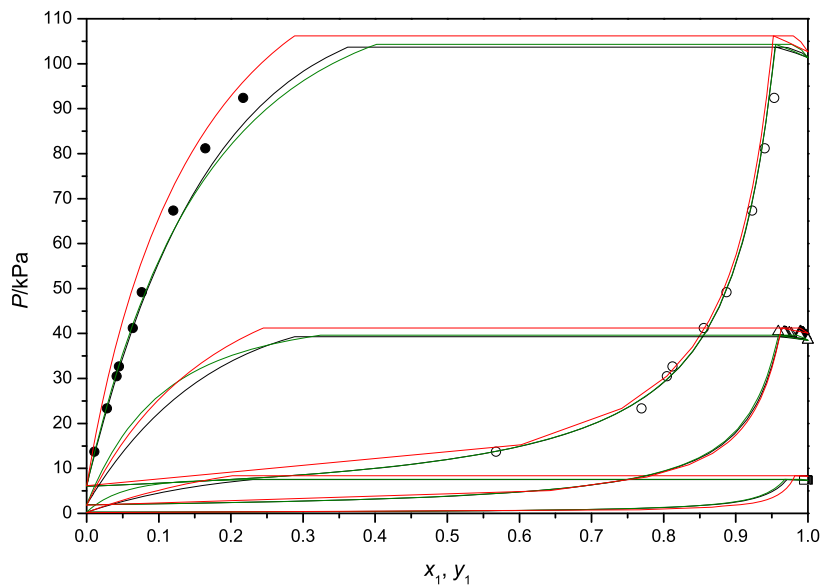


Abb. 5.7: Isotherme VLE im System Wasser (1) + Anilin (2). ● und ○, 100 °C [70]; ■ und □, 40 °C [39]; ▲ und △, 75 °C [74]; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.



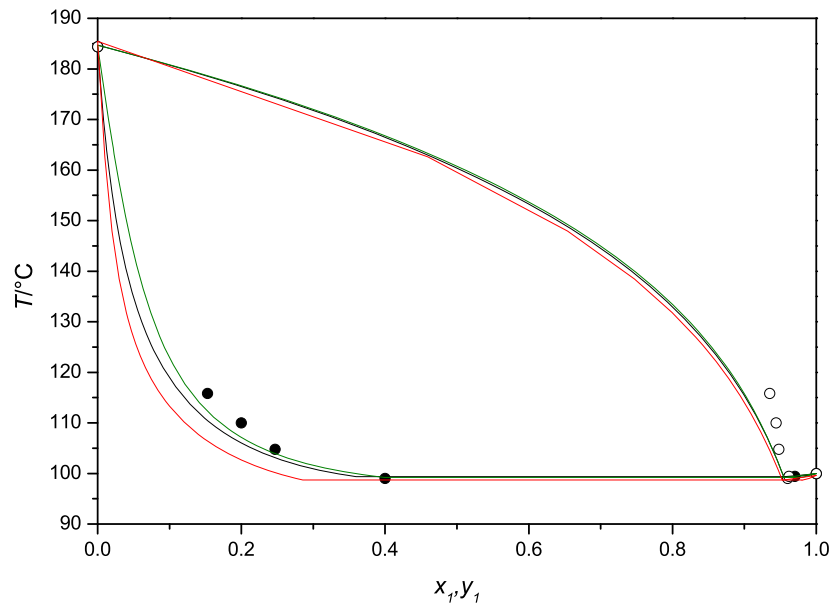


Abb. 5.8: Isobares VLE im System Wasser (1) + Anilin (2) bei 101,33 kPa [75]. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung; Anpassung: —, UNQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

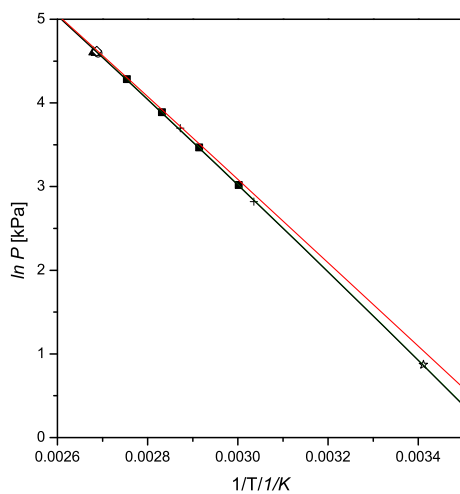


Abb. 5.9: Azeotrope Dampfdrücke im System Wasser (1) + Anilin (2). Exp. Daten: ■, [73] [Tab. A 5]; ○, [71]; ▲, [70]; ◇, [75]; +, [74]; ☆, [67]; Anpassung: —, UNQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

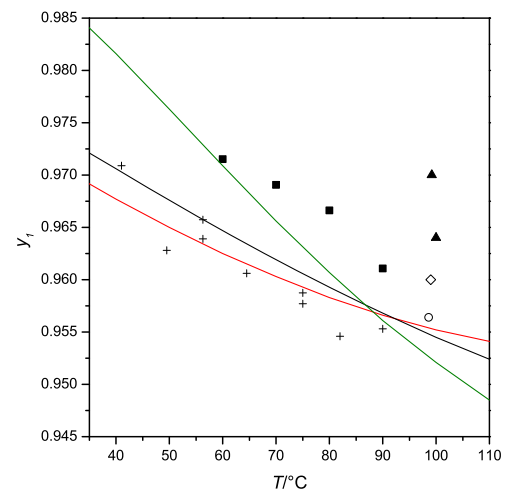


Abb. 5.10: Azeotrope Dampfzusammensetzung im System Wasser (1) + Anilin (2). Exp. Daten: ■, [73] [Tab. A 5]; ○, [71]; ▲, [70]; ◇, [75]; +, [74]; Anpassung: —, UNQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

Der Trend des Anpassungsergebnisses des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes spiegelt sich auch in dem Anpassungsergebnis des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtes wieder. Die Ergebnisse der isothermen VLE sind in Abb. 5.7, die des isobaren VLE in Abb. 5.8 dargestellt. Die Anpassung an die verfügbaren heteroazeotropen Dampfdrücke und

Dampfzusammensetzungen ist in Abb. 5.9 und 5.10 dargestellt. Die experimentellen heteroazeotropen Dampfzusammensetzungen streuen recht stark. UNIQUAC und ESD EOS liefern ein Berechnungsergebnis, das eher zu den Daten von Schreinemakers [74] passt, NRTL eher zu den selbst gemessenen Daten [Tab. A 5]. Die Dampfdrücke der Heteroazeotrope zeigen deutliche Abweichung zwischen den verschiedenen Modellen. Bei der Beschreibung der heteroazeotropen Dampfdrücke mit der UNIQUAC- und der NRTL-Gleichung wird ein sehr ähnliches Ergebnis erzielt, deswegen überlagern sich die Kurven in Abb. 5.9. Bei der Verwendung der ESD-Zustandsgleichung wird der Dampfdruck des Heteroazeotropes überschätzt, was aber teilweise wieder an den verwendeten Reinstoffparametern von Wasser liegt, welche gewisse Abweichungen zu den mit der Antoine-Gleichung berechneten Dampfdrücken aufweisen.

**Tab. 5.4: Abweichungen bei der Parameteranpassung im binären System Wasser + Anilin.**

	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	2,79	2,19	9,12
$\Delta y/\text{Mol-}\%$	0,79	0,55	0,71
$\Delta x/\text{Mol-}\%$	1,27	0,88	2,77

Die Ergebnisse der binären Anpassung sind in Tab. 5.4 zusammengefasst. Am besten gelingt die Beschreibung des Systems Wasser + Anilin mit dem NRTL-Modell. Die Abweichungen der Dampfdrücke, der Dampfzusammensetzungen und der Flüssigzusammensetzungen im Bereich der Mischungslücke sind am geringsten. Geringfügig höhere Fehler treten bei Verwendung des UNIQUAC-Modells auf. Mit der ESD-Zustandsgleichung gelingt die Beschreibung nur mit deutlicheren Abweichungen. Die binäre Mischungslücke kann nur mit deutlichen Abweichungen beschrieben werden, weswegen auch bei der Berechnung des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtes größere Fehler auftreten.

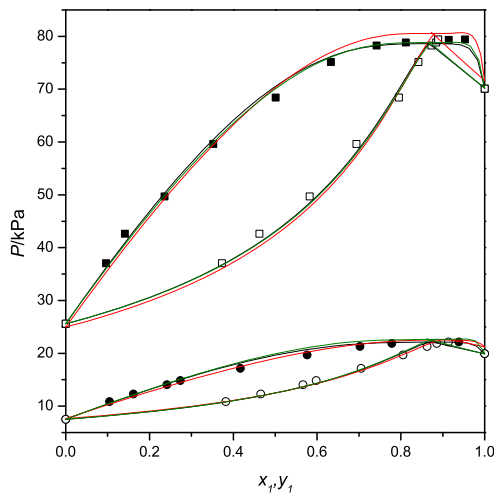
### 5.2.5 Wasser + Cyclohexylamin

Die Anpassung von Modellparametern an die vorhandenen experimentellen Daten gelingt mit allen Modellen in etwa gleich guter Qualität (vgl. Tab. 5.5). Die berechneten Dampfdrücke weichen um etwa 2 % von den experimentellen ab, die Abweichung der Dampfphase beträgt für die Aktivitätskoeffizientenmodelle etwa 1,8 Mol-%, während die Abweichung der ESD EOS mit etwa 1,4 Mol-% etwas geringer ist.

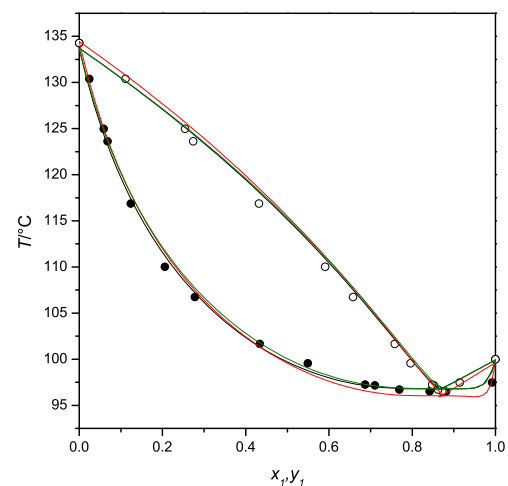
**Tab. 5.5:** Abweichungen bei der Parameteranpassung im binären System Wasser + Cyclohexylamin.

	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	2,06	1,83	2,29
$\Delta y/\text{Mol-}\%$	1,85	1,87	1,41

Abb. 5.11 und 5.12 zeigen die Ergebnisse der VLE-Berechnungen. Aufgrund der ähnlichen Berechnungsergebnisse überlagern sich die Kurven der NRTL- und UNIQUAC-Gleichung in den Diagrammen. Die azeotropen Punkte werden gut beschrieben, wobei der Dampfdruck des Homoazeotropes mit der ESD EOS geringfügig überschätzt und mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen geringfügig unterschätzt wird.



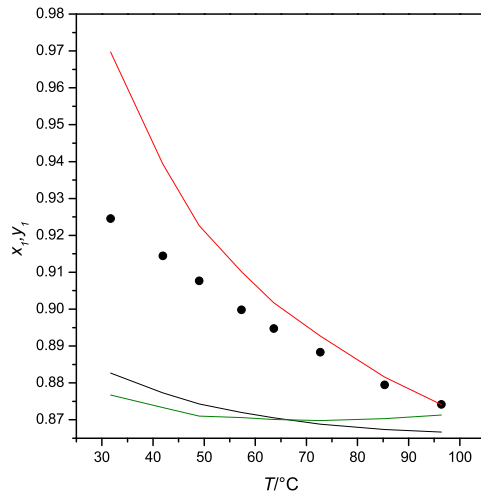
**Abb. 5.11:** Isothermes VLE im System Wasser (1) + CHA (2) [78]. ● und ○, 60 °C; ■ und □, 90 °C; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.



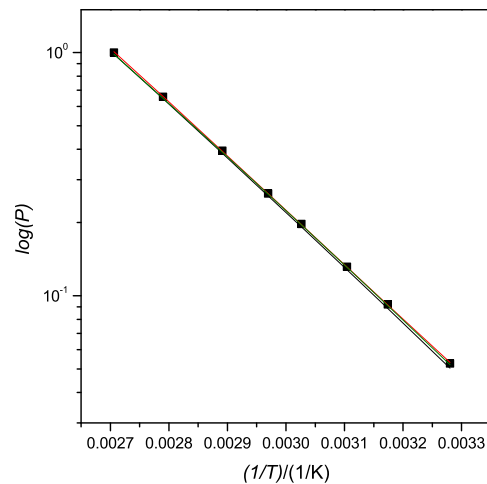
**Abb. 5.12:** Isobares VLE im System Wasser (1) + CHA (2) bei 101,33 kPa. ● und ○, Flüssig- und Dampfzusammensetzung; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

Abb. 5.13 und 5.14 zeigen die Berechnungsergebnisse der azeotropen Daten. Der Verlauf der Dampfzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur wird mit dem UNIQUAC-Modell und der ESD-Zustandsgleichung richtig wiedergegeben, obwohl deutliche Abweichungen zu den experimentellen Werten besonders bei niedrigeren Temperaturen auftreten. Das mit der NRTL-Gleichung berechnete Minimum des Wassergehaltes bei ca. 60 °C widerspricht den experimentellen Ergebnissen. Der Dampfdruck des Azeotropes wird mit geringer Abweichung beschrieben. Die mit der UNIQUAC- und NRTL-Gleichung berechneten Dampfdrücke sind im untersuchten Tempe-

raturbereich zu niedrig. Die Abweichungen der Anpassungsergebnisse mit der ESD-Zustandsgleichung sind sehr gering, nur bei hohen Temperaturen werden die Dampfdrücke zu hoch berechnet.



**Abb. 5.13:** Azeotrope Zusammensetzung im System Wasser (1) + CHA (2). ●, exp. Daten [77]; Anpassung: —, UNIQAC; —, NRTL; —, ESD EOS.



**Abb. 5.14:** Azeotrope Dampfdrücke im System Wasser (1) + CHA (2). ●, exp. Daten [77]; Anpassung: —, UNIQAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

## 5.2.6 Anilin + Cyclohexylamin

Die Beschreibung der VLE-Daten im System Anilin + Cyclohexylamin gelingt mit allen getesteten Modellen sehr gut (siehe Tab. 5.6). Die Ergebnisse der Aktivitätskoeffizientenmodelle sind geringfügig besser als die der ESD-Zustandsgleichung.

**Tab. 5.6:** Abweichungen bei der Parameteranpassung im binären System Anilin + Cyclohexylamin.

	UNIQAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	1,07	1,14	1,38
$\Delta \gamma/\text{Mol-}\%$	0,67	0,64	1,29

Abb. 5.15 und 5.16 zeigen die Ergebnisse der VLE-Berechnung im Detail. Die Unterschiede zwischen den Aktivitätskoeffizientenmodellen sind minimal. Bei 90 °C wird der Dampfdruck von Cyclohexylamin mit der ESD-Zustandsgleichung zu gering berechnet, was zu einer gewissen Abweichung der berechneten Dampfdrücke führt. Das quasiideale Verhalten in diesem binären System kann gut beschrieben werden. Alle drei verwendeten Modelle beschreiben dieses System mit geringfügig negativer Abweichung von der Raoultischen Geraden.

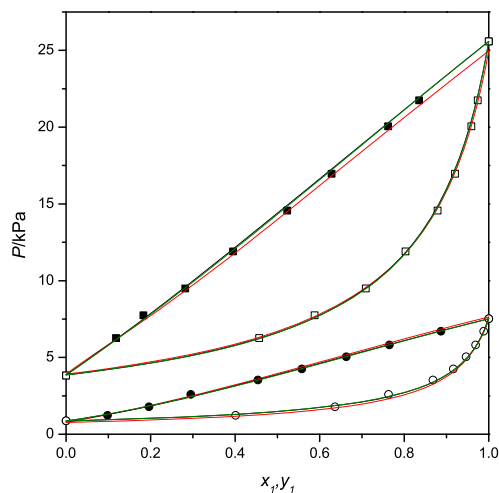


Abb. 5.15: Isothermes VLE im System CHA (1) + Anilin (2) [78]. ● und ○, 60 °C; ■ und □, 90 °C; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

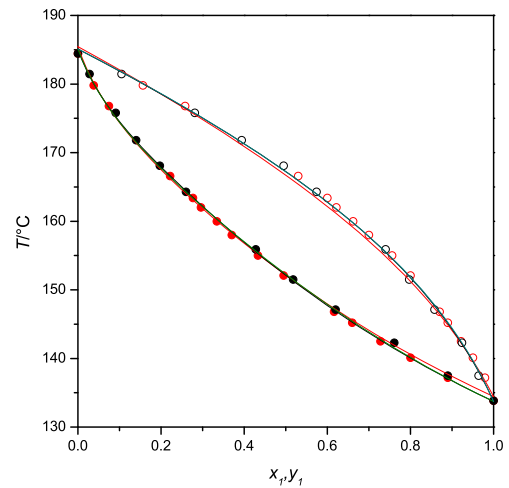


Abb. 5.16: Isobares VLE im System CHA (1) + Anilin (2) bei 101,33 kPa. Exp. Daten: ● und ○, [81]; ■ und □, [82]; gefüllte Symbole, Flüssigzusammensetzung; leere Symbole, Dampfzusammensetzung; Anpassung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

### 5.2.7 Ergebnisse der binären Parameteranpassung

Abb. 5.17 zeigt die Abweichungen der Dampfdrücke aller hier betrachteten binären Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten. Mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen werden Anpassungsergebnisse mit geringeren Abweichungen als mit der ESD-Zustands-

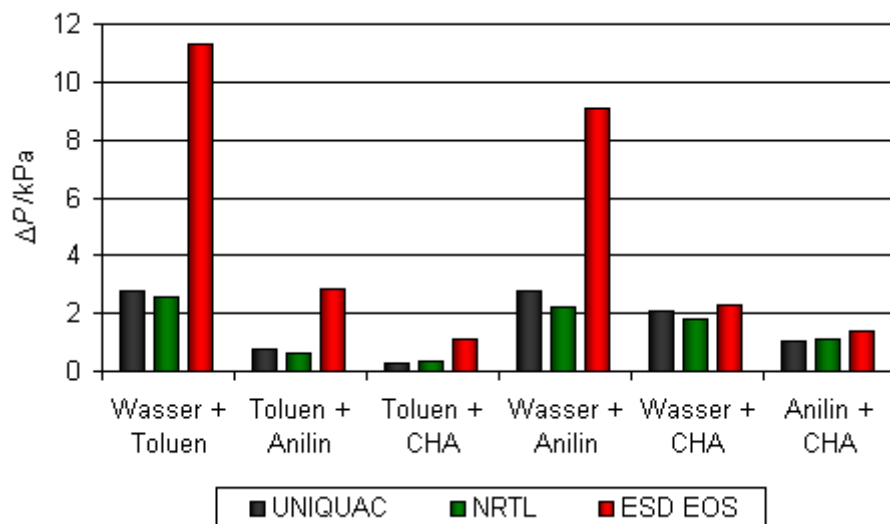
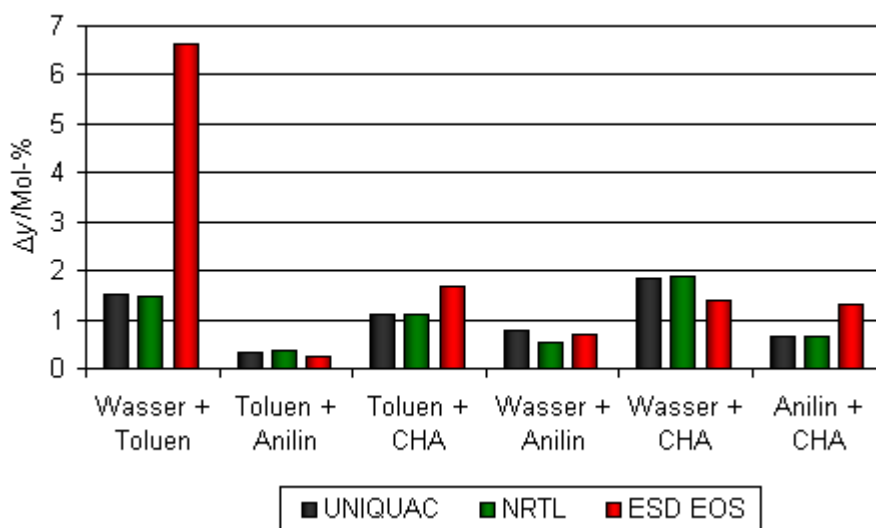


Abb. 5.17: Vergleich der Abweichungen der berechneten von den experimentellen Dampfdrücken in binären Systemen.

gleichung erhalten, wobei das NRTL-Modell mit Ausnahme des Systems Anilin + Cyclohexylamin geringfügig bessere Ergebnisse als das UNIQUAC-Modell liefert. Die Abweichungen der Dampfdrücke betragen im Mittel: ESD EOS: 4,7 %; NRTL: 1,5 %; UNIQUAC: 1,6 % (siehe Tab. 5.7). Besonders große Abweichungen treten in den begrenzt mischbaren Systemen Wasser + Toluol und Wasser + Anilin auf.

Abb. 5.18 zeigt die Abweichungen der Dampfzusammensetzungen. Im System Wasser + Toluol weicht das Ergebnis der Anpassung mit der ESD-Gleichung deutlich ab, doch in den Systemen Toluol + Anilin und Wasser + Cyclohexylamin ergibt sich mit der ESD-Gleichung die geringste Abweichung. Die Fehler der Dampfzusammensetzungen betragen im Mittel: ESD EOS: 2 Mol- %; NRTL und UNIQUAC: 1 Mol- %.



**Abb. 5.18:** Vergleich der Abweichungen der berechneten von den experimentellen Dampfzusammensetzungen in binären Systemen.

Das schlechte Abschneiden der ESD-Zustandsgleichung in den begrenzt mischbaren Systemen ist auf die unzureichende Wiedergabe des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes zurückzuführen. Im System Wasser + Toluol gelang die Beschreibung des LLE nur mit einer mehr als eine Zehnerpotenz größeren Abweichung, im System Wasser + Anilin sind die Fehler im Vergleich zu den Aktivitätskoeffizientenmodellen doppelt so groß (Fehler beider Phasen in den binären Systemen: ESD EOS: 1,67 Mol-%; NRTL: 0,44 Mol-%; UNIQUAC: 0,64 Mol-%). Aufgrund der schlechten Beschreibung der Mischungslücke nehmen auch die Abweichungen der Dampfdrücke der heteroazeotropen Punkte stark zu.

Es lässt sich festhalten, dass die binären Systeme mit Hilfe der Aktivitätskoeffizientenmodelle sehr gut beschrieben werden können. Gemittelt betragen die Fehler bei der Berechnung des Dampfdruckes 1,5 %, bei der Dampfzusammensetzung 1 Mol-% und

etwa 0,5 Mol-% bei der Flüssigzusammensetzung in den begrenzt mischbaren Systemen. Mit der NRTL-Gleichung konnten die experimentellen Daten geringfügig besser wiedergegeben werden als mit der UNIQUAC-Gleichung. Bei Verwendung der ESD-Zustandsgleichung traten größere Abweichungen auf. Dieses Ergebnis ist teilweise auf die unterschiedliche Anzahl der anpassbaren Parameter zurückzuführen. Die NRTL-Gleichung hat drei Parameter (Nonrandomness-Parameter und zwei Wechselwirkungsparameter), die UNIQUAC-Gleichung weist zwei Wechselwirkungsparameter auf, wohingegen die ESD-Zustandsgleichung nur einen Wechselwirkungsparameter besitzt.

**Tab. 5.7: Abweichungen bei der Parameteranpassung in allen binären Systemen.**

	UNIQUAC			NRTL			ESD EOS		
	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta x$	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta x$	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta x$
	%	Mol-%	Mol-%	%	Mol-%	Mol-%	%	Mol-%	Mol-%
Wasser + Toluol	2,74	1,50	0,0068	2,58	1,46	0,0076	11,29	6,63	0,576
Toluol + Anilin	0,75	0,35	-	0,65	0,35	-	2,84	0,26	-
Toluol + CHA	0,31	1,11	-	0,31	1,10	-	1,12	1,69	-
Wasser + Anilin	2,79	0,79	1,27	2,19	0,55	0,88	9,12	0,71	2,77
Wasser + CHA	2,06	1,85	-	1,83	1,87	-	2,29	1,41	-
Anilin + CHA	1,07	0,67	-	1,14	0,64	-	1,38	1,29	-
Mittelwert	1,62	1,05	0,638	1,45	1,00	0,444	4,67	2,00	1,67

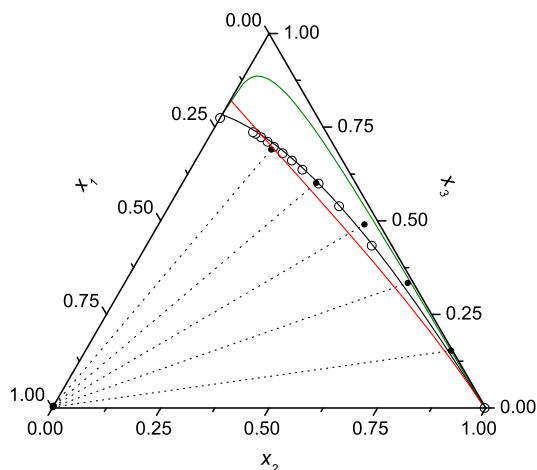
### 5.3 Vorausberechnungen in ternären Systemen

#### 5.3.1 Wasser + Toluol + Anilin

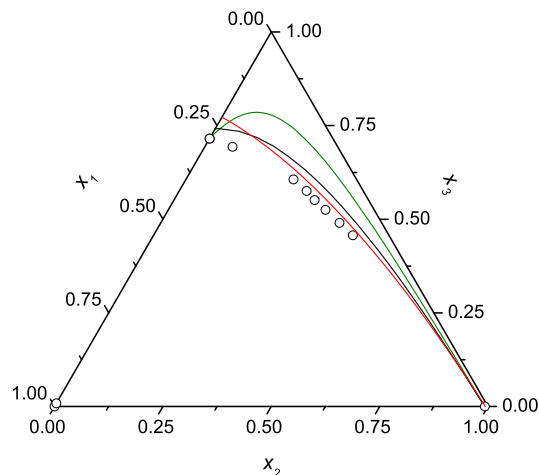
Abb. 5.19 und 5.20 zeigen die Vorausberechnungsergebnisse des LLE im ternären System Wasser + Toluol + Anilin bei 25 und 60 °C. In den Abbildungen ist jeweils nur die Vorausberechnung für die organische Phase dargestellt, da der Wassergehalt der wässrigen Phase sehr hoch ist und in den folgenden Darstellungen nur als Punkt in der Wasserecke erkennbar wäre.

Die Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke wird von allen drei Modellen richtig vorausberechnet, die Löslichkeit steigt mit zunehmender Temperatur. Bei 25 °C wird die Binodalkurve sehr gut mit der UNIQUAC-Gleichung wiedergegeben. Unter Verwendung der ESD-Zustandsgleichung wird bei geringen Toluolgehalten der organischen Phase die Mischungslücke erst zu groß und ab mittleren Toluolkonzentrationen zu klein vorhergesagt. Mit dem NRTL-Modell gelingt die Vorausberechnung nicht. Die Mischungslücke wird deutlich zu groß berechnet. Dieser Effekt ist bei 25 °C stärker

ausgeprägt als bei 60 °C. Insgesamt wird bei 60 °C bei allen Vorausberechnungen die Mischungslücke zu groß vorhergesagt, wobei mit der ESD-Gleichung die beste Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht wird.



**Abb. 5.19:** LLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) bei 25 °C. O, Binodalkurve [84]; ----, Konnoden [83]; Vorausberechnung: —, UNQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.



**Abb. 5.20:** LLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) bei 60 °C. O, Binodalkurve [84]; Vorausberechnung: —, UNQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

In Tab. 5.8 sind die Vorausberechnungsergebnisse der Konnoden von Smith und Drexel [83] bei 25 °C zusammengestellt. Die absoluten Fehler sind für die Vorausberechnung der wässrigen Phase deutlich geringer, was aber auch auf die Zusammensetzung (der Molenbruch von Wasser liegt bei über 99 Mol-%) zurückzuführen ist. Für die organische Phase sind die Fehler mit dem UNQUAC-Modell am geringsten.

**Tab. 5.8:** Abweichung der Konnoden im System Wasser + Toluol + Anilin bei 25 °C.

$\Delta x$ /Mol-%	Anzahl der Konnoden	UNQUAC	NRTL	ESD EOS
organische Phase	5	0,78	3,04	1,71
wässrige Phase	5	0,19	0,014	0,181
Mittelwert		0,48	1,53	0,95

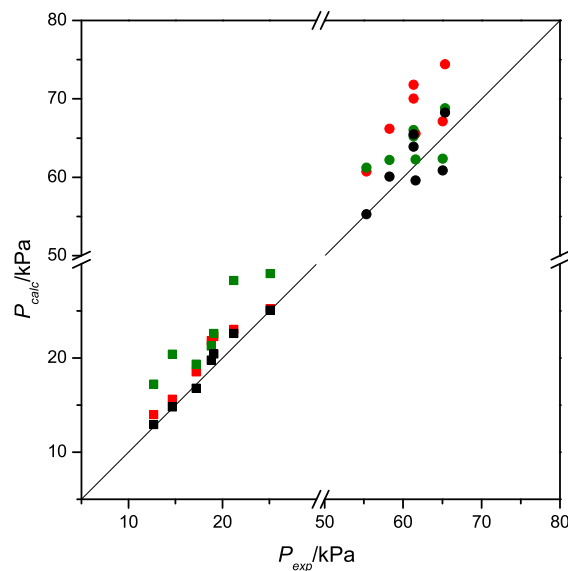
Die Vorausberechnung der ternären VLE gelingt am besten mit der UNQUAC-Gleichung (vgl. Tab. 5.9). Die Abweichung der vorausgerechneten Dampfdrücke beträgt weniger als die Hälfte im Vergleich zu den anderen beiden Modellen. Die Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen der LLE-Vorausberechnung, bei denen auch das UNQUAC-Modell die besten Resultate gezeigt hat.



**Tab. 5.9:** Abweichungen bei der VLE-Vorausberechnung im System Wasser + Toluol + Anilin.

	Messpunkte	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	14	3,78	15,01	10,39
$\Delta y/\text{Mol-}\%$	14	1,49	2,01	1,39

In Abb. 5.21 sind die vorausgerechneten gegen die experimentellen Dampfdrücke aufgetragen. Es fällt auf, dass die mit dem NRTL-Modell und der ESD-Zustandsgleichung berechneten Dampfdrücke fast ausschließlich zu hoch sind.



**Abb. 5.21:** Abweichung der vorausgerechneten von den experimentellen Dampfdrücken im System Wasser + Toluol + Anilin bei 60 und 90 °C [85]. ●, UNIQUAC; ●, NRTL; ●, ESD EOS; eckige Symbole, 60 °C; runde Symbole, 90 °C.

In Abb. 5.22 ist die Lage der experimentellen und der berechneten ternären VLE-Knoten bei 60 °C dargestellt. Laut Tab. 5.9 sind die Unterschiede in den Vorausberechnungsergebnissen gering. Die Abweichung der vorausgerechneten Dampfzusammensetzung ist mit 1,39 Mol-% bei Verwendung der ESD-Gleichung am geringsten und mit 2,01 Mol-% bei der NRTL-Gleichung am höchsten. Abb. 5.22 zeigt jedoch, dass sich die Vorausberechnungen der einzelnen Datenpunkte von Modell zu Modell stark unterscheiden.

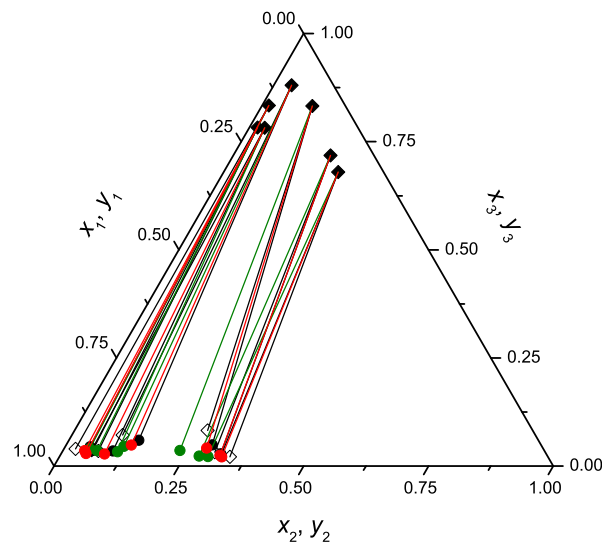


Abb. 5.22: Vergleich der Abweichung der experimentellen und vorausgerechneten Dampfzusammensetzungen im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) bei 60 °C.  $\blacklozenge$  und  $\diamond$ , exp. Flüssig- und Dampfzusammensetzung [85]; Vorausberechnung mit:  $\bullet$ , UNIQUAC;  $\bullet$  (grün), NRTL;  $\bullet$  (rot), ESD EOS.

### 5.3.2 Wasser + Toluol + Cyclohexylamin

In Abb. 5.23 und 5.24 sind die Vorausberechnungsergebnisse des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes bei 25 und 60 °C dargestellt. Mit allen verwendeten Modellen wird das heterogene Gebiet zu groß berechnet. Die Abweichungen nehmen in der Reihenfolge

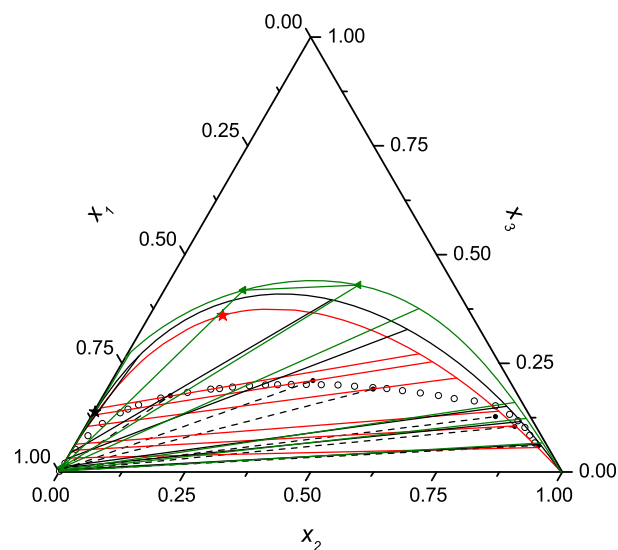
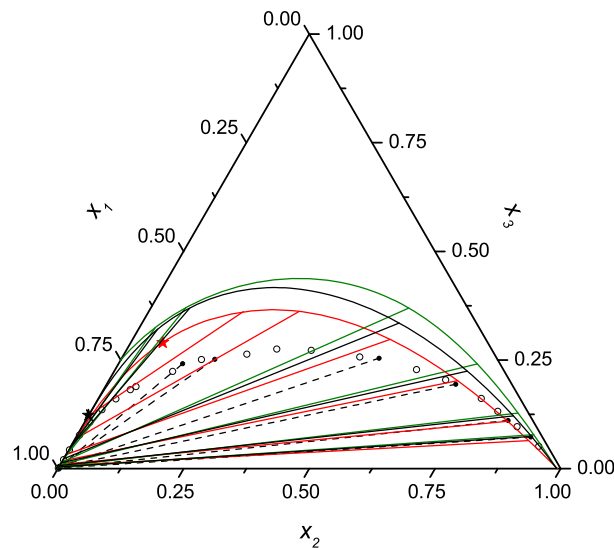


Abb. 5.23: LLE im System Wasser (1) + Toluol (2) + Cyclohexylamin (3) bei 25 °C [86].  $\circ$ , exp. Binodalkurve;  $--$ , exp. Konnoden; Vorausberechnung:  $—$ , UNIQUAC;  $—$  (grün), NRTL;  $—$  (rot), ESD EOS; berechneter kritischer Punkt:  $\star$ , UNIQUAC;  $\star$  (rot), ESD EOS;  $\blacktriangle$  (grün), mit NRTL berechnetes Dreiphasengebiet.



**Abb. 5.24:** LLE im System Wasser (1) + Toluene (2) + Cyclohexylamin (3) bei 60 °C [86]. ○, exp. Binodalkurve; --, exp. Konnoden; Vorausberechnung mit: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS; berechneter kritischer Punkt: ★, UNIQUAC; ★, ESD EOS.

ESD EOS, UNIQUAC, NRTL zu. Die Berechnung des Flüssigphasenverhaltens in diesem ternären System mit dem NRTL-Modell schlägt fehl. Im System Wasser + Cyclohexylamin wird bei hohen Wasserkonzentrationen eine Mischungslücke berechnet. Außerdem wird bei 25 °C ein Dreiphasengebiet vorhergesagt, welches experimentell widerlegt wurde.

Der kritische Punkt der Binodalkurve, welcher zu sehr hohen Wasserkonzentrationen verschoben ist, wird am besten vom UNIQUAC-Modell vorausberechnet. Bei Verwendung der ESD-Zustandsgleichung liegt der kritische Punkt bei deutlich höheren Toluengehalten. Die Lage des kritischen Punktes auf der Binodalkurve hat sehr starke Auswirkungen auf das aufgespannte Konnodenfeld. Da der experimentelle kritische Punkt sehr asymmetrisch bei hohen Wasserkonzentrationen liegt, nimmt der Anstieg der Konnoden mit zunehmendem Wasserbruttogehalt stark zu. Dieses Verhalten wird mit dem NRTL-Modell am besten wiedergegeben, da die vorausberechneten Konnoden sehr steil verlaufen und im Extremfall sogar fast parallel zur  $x_1$ -Achse des Gibbs'schen Phasendiagramms liegen. Obwohl die mit dem NRTL-Modell vorhergesagte Mischungslücke im binären Randsystem Wasser + Cyclohexylamin qualitativ falsch ist, wird dadurch der Anstieg der Konnoden auch bei hohen Wasserbruttosummen korrekt wiedergegeben. Dies äußert sich auch in dem geringen Fehler für die Beschreibung der wässrigen Phase, welcher laut Tab. 5.10 bei nur 0,40 Mol-% liegt. In der organischen Phase treten größere Fehler auf, da das heterogene Gebiet deutlich zu groß vorhergesagt

wird. Bei 25 °C musste bei Verwendung des NRTL-Modells auf die Vorausberechnung einer Konnode verzichtet werden, da diese innerhalb des berechneten Dreiphasengebietes liegt. Qualitativ richtig wird das Konnodenfeld mit dem UNIQUAC-Modell berechnet. Der steile Verlauf der Konnoden kann durch die asymmetrische Lage des kritischen Punktes gut wiedergegeben werden. Die Abweichung bei der Beschreibung der experimentellen Konnoden liegt im Mittel bei 3,09 Mol-%. Mit der ESD-Zustandsgleichung gelingt die Vorausberechnung der ternären Konnoden nur mit Abstrichen. Obwohl die Binodalkurven im Vergleich zu Aktivitätskoeffizientenmodellen die experimentellen Daten am besten wiedergeben, ist der Anstieg der berechneten Konnoden zu gering, sodass die Vorausberechnung der Konnoden mit den größten Fehlern behaftet ist (im Mittel 6,03 Mol-%).

**Tab. 5.10: Abweichung der Konnoden im System Wasser + Toluol + Cyclohexylamin bei 25 und 60 °C.**

$\Delta x/\text{Mol-\%}$	Anzahl der Konnoden	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
organische Phase	12	4,62	5,83*	7,15
wässrige Phase	12	1,56	0,402*	4,92
Mittelwert		3,09	3,12*	6,03

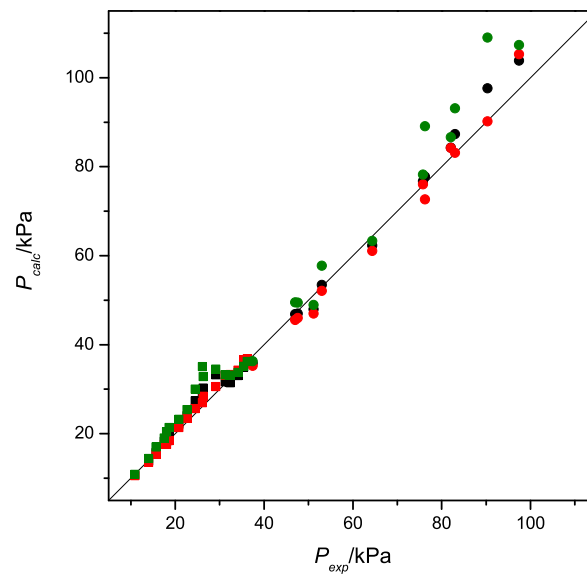
\* Bei 25 °C wurden nur fünf Konnoden berücksichtigt, da eine Konnode im berechneten Dreiphasengebiet liegt.

Bei den Vorausberechnungen des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtes konnten mit der ESD EOS und der UNIQUAC-Gleichung sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Die Abweichungen der vorausberechneten von den experimentellen Dampfdrücken lagen bei 3,34 % (ESD EOS) bzw. 4,37 % (UNIQUAC). Nur mit dem NRTL-Modell traten deutlich höhere Abweichungen auf. Auch die Dampfzusammensetzungen konnten gut vorhergesagt werden. Die Fehler sind in Tab. 5.11 aufgeführt.

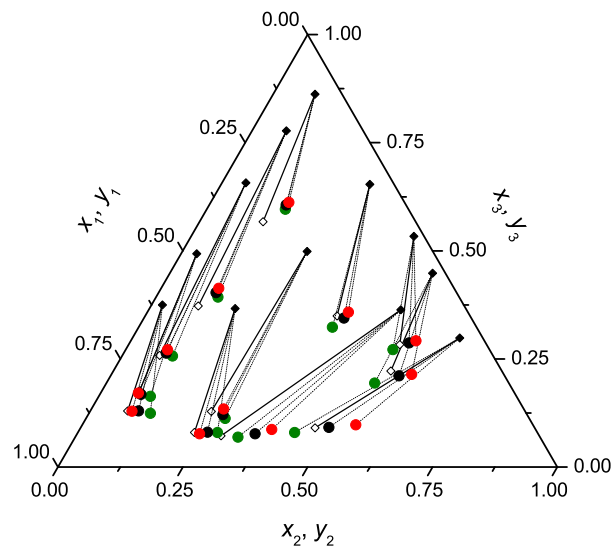
**Tab. 5.11: Abweichungen bei der VLE-Vorausberechnung im System Wasser + Toluol + Cyclohexylamin.**

	Messpunkte	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	30	4,37	9,43	3,34
$\Delta y/\text{Mol-\%}$	30	1,92	2,80	2,24

Abb. 5.25 zeigt die Abweichungen der vorausberechneten Dampfdrücke von den experimentellen. Der Dampfdruck wird mit dem NRTL-Modell deutlich zu hoch vorausberechnet, auch mit dem UNIQUAC-Modell sind die vorausberechneten Dampfdrücke der meisten Messpunkte zu hoch.



**Abb. 5.25:** Abweichung der vorausberechneten von den experimentellen Dampfdrücken im System Wasser + Toluol + Cyclohexylamin bei 60 und 90 °C [85]. ●, UNIQUAC; ●, NRTL; ●, ESD EOS; eckige Symbole, 60 °C; runde Symbole, 90 °C.



**Abb. 5.26:** VLE-Konnoden im System Wasser (1) + Toluol (2) + Cyclohexylamin (3) bei 90 °C. ◆ und ◇, exp. Flüssig- und Dampfzusammensetzung [85]; Vorausberechnung der Dampfzusammensetzung: ●, UNIQUAC; ●, NRTL; ●, ESD EOS.

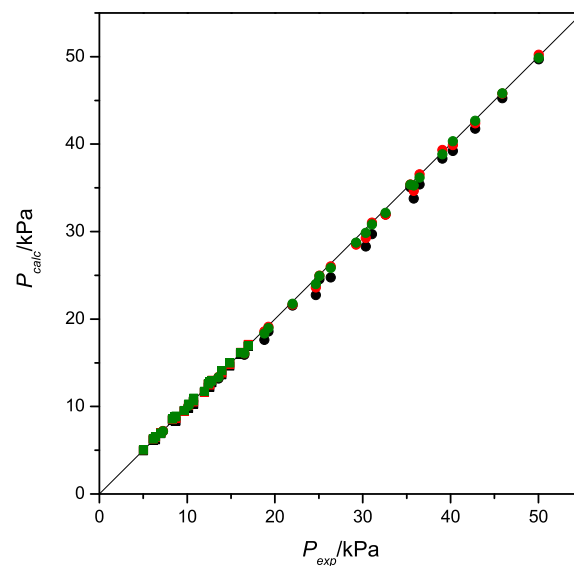
Ein Vergleich der experimentellen und der vorausberechneten Dampfzusammensetzungen wird in Abb. 5.26 gegeben. Es ist keine allgemeingültige Tendenz der vorhergesagten Zusammensetzungen zu erkennen (z. B. generell zu hohe Cyclohexylaminkonzentration), vielmehr streuen die Ergebnisse. Auffällig ist jedoch, dass die mit UNIQUAC berechnete Dampfzusammensetzung meist zwischen den Berechnungsergebnissen von NRTL und ESD EOS liegt.

### 5.3.3 Toluen + Anilin + Cyclohexylamin

Im homogenen System Toluen + Anilin + Cyclohexylamin gelingt die Vorausberechnung mit den binären Parametern sehr gut. Die Abweichungen des Dampfdruckes und der Dampfzusammensetzung sind sehr gering. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.12 und Abb. 5.27 dargestellt. Die Abweichung des Dampfdruckes beträgt bei Verwendung des UNIQUAC-Modells etwa 2,6 %, wobei die Drücke zu klein vorhergesagt werden. Bei Verwendung der NRTL- oder der ESD-Gleichung sind die Abweichungen der Dampfdrücke mit 1,3 % nur etwa halb so groß. Die Vorausberechnungsqualität der Dampfzusammensetzung unterscheidet sich nicht wesentlich und liegt bei unter 1,5 Mol-%.

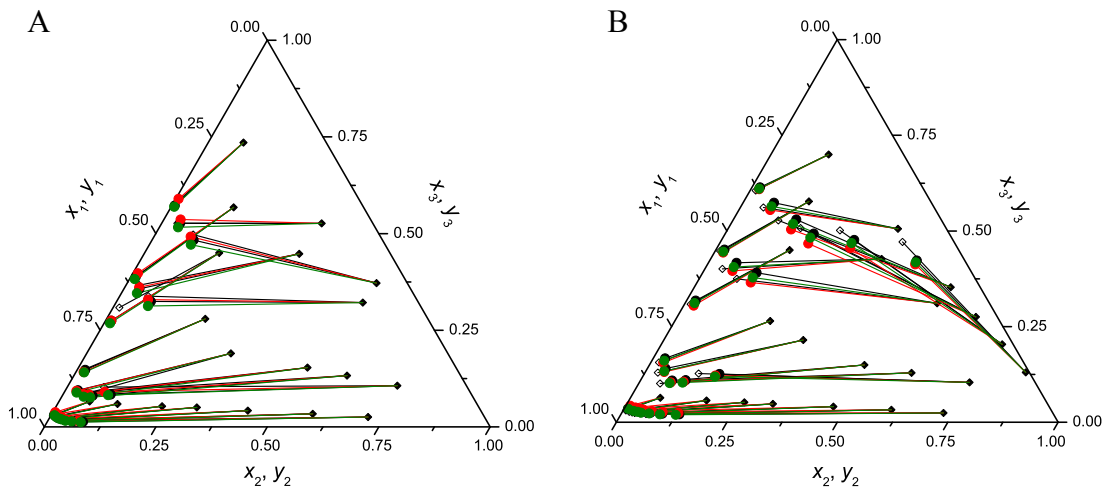
**Tab. 5.12:** Abweichungen bei der VLE-Vorausberechnung im System Toluen + Anilin + Cyclohexylamin.

	Messpunkte	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	41	2,57	1,28	1,30
$\Delta y/\text{Mol-\%}$	41	1,48	1,34	1,38



**Abb. 5.27:** Abweichung der vorausberechneten von den experimentellen Dampfdrücken im System Toluen + Anilin + Cyclohexylamin bei 60 und 90 °C [85]. ●, UNIQUAC; ●, NRTL; ●, ESD EOS; eckige Symbole, 60 °C; runde Symbole, 90 °C.

In Abb. 5.28 sind die experimentellen und vorausberechneten Flüssigkeit-Dampf-Konnoden dargestellt. Bei 60 °C sind die Abweichungen zwischen experimentellen und vorausberechneten Konnoden deutlich geringer, unabhängig vom verwendeten Modell. Die Abweichungen sind nur etwa halb so groß im Vergleich zu 90 °C. Bei 90 °C wird, insbesondere bei höheren Anilinteilen der Flüssigzusammensetzung, der Anilinteil in der Dampfphase zu hoch vorausberechnet. Der Anteil an Cyclohexylamin wird mit

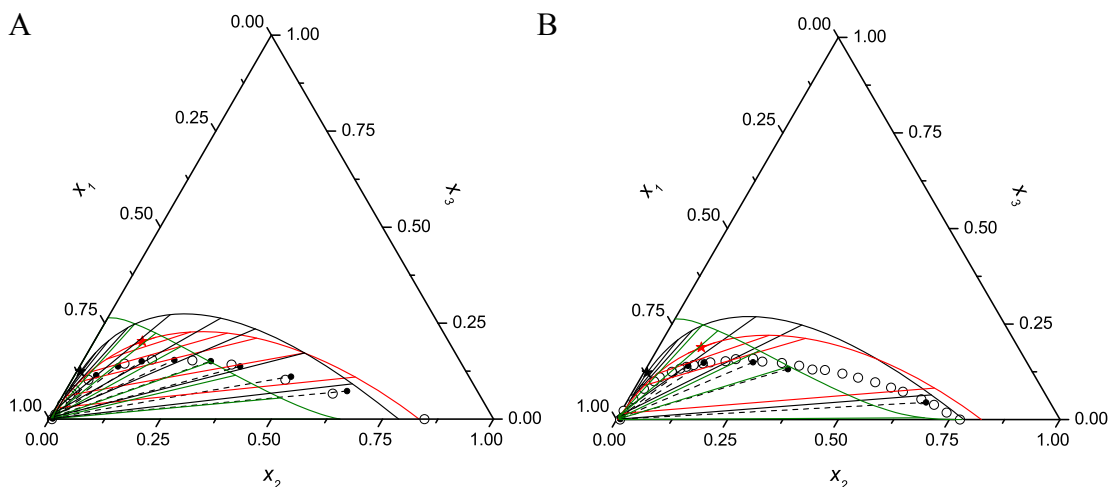


**Abb. 5.28:** Vergleich experimenteller und berechneter VLE-Konnoden im System Toluol (1) + Anilin (2) + Cyclohexylamin (3). A bei 60 °C und B bei 90 °C: ◆ und ◇, exp. Flüssig- und Dampfzusammensetzung [85]; Vorausberechnung der Dampfzusammensetzung: ●, UNIQUAC; ●, NRTL; ●, ESD EOS.

geringer Abweichung vorausberechnet, sodass der Anteil von Toluol zu gering vorhergesagt wird. Diese Tendenz tritt bei allen drei Modellen gleichermaßen auf.

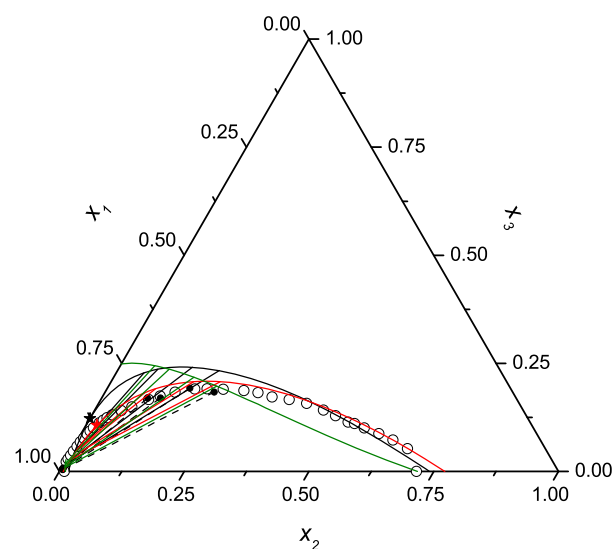
### 5.3.4 Wasser + Anilin + Cyclohexylamin

Abb. 5.29 und 5.30 zeigen die Vorausberechnungsergebnisse des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes dieses ternären Systems bei 20, 25 und 60 °C. Erwartungsgemäß sind die Unterschiede bei der Vorausberechnung zwischen 20 und 25 °C gering. Bei Verwendung des NRTL-Modells erhält man, wie im System Wasser + Toluol + Cyclohe-



**Abb. 5.29:** LLE im System Wasser (1) + Anilin (2) + Cyclohexylamin (3). A bei 20 °C [87], B bei 25 °C [84]: ○, exp. Binodalkurve; --, exp. Konnoden; Vorausberechnung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS; berechneter kritischer Punkt: ★, UNIQUAC; ★, ESD EOS.

xylamin, ein Typ II System mit zwei nur partiell mischbaren binären Randsystemen. Der Verlauf der Binodalkurve wird mit dem NRTL-Modell sehr schlecht vorhergesagt. Bei hohen Wasserkonzentrationen wird das heterogene Gebiet zu groß und bei geringen Wasserkonzentrationen zu klein berechnet. Der Temperatureinfluss ist gering. Qualitativ richtig wird das System mit der UNIQUAC-Gleichung und der ESD-Zustandsgleichung berechnet. Die Temperaturabhängigkeit wird von beiden Modellen jedoch nicht korrekt wiedergegeben. Die Mischungslücke wird im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen mit steigender Temperatur kleiner vorausberechnet.



**Abb. 5.30:** LLE im System Wasser (1) + Anilin (2) + Cyclohexylamin (3) bei 60 °C [84]. O, exp. Binodalkurve; --, exp. Konnoden; Vorausberechnung: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS; berechneter kritischer Punkt: ★, UNIQUAC; ★, ESD EOS.

Bei 60 °C gelingt die Vorausberechnung mit allen Modellen besser als bei 25 °C. Die Binodalkurve wird bei 60 °C mit der ESD-Gleichung fast exakt vorausberechnet, auch mit der UNIQUAC-Gleichung treten nur sehr geringe Abweichungen auf. Die Lage des kritischen Punktes wird bei 60 °C mit beiden Modellen gut vorausberechnet, wohingegen bei 25 °C der kritische Punkt mit der ESD-Gleichung mit deutlicher Abweichung vorhergesagt wird. Dies schlägt sich auch im Vorausberechnungsergebnis der Konnoden nieder. Der Fehler des Vorausberechnungsergebnisses (Tab. 5.13) ist aus oben genannten Gründen bei Verwendung des ESD-Modells bei 25 °C deutlich größer als bei 60 °C. Bei 25 °C sind die Abweichungen bei Verwendung von UNIQUAC und NRTL ebenfalls höher als bei 60 °C. Mit dem NRTL-Modell werden besonders für die Wasserphase sehr gute Vorausberechnungsergebnisse erhalten. Dies liegt, wie im System Wasser + Toluol + Cyclohexylamin, an der fälschlicherweise berechneten Mischungs-



lücke im binären Randsystem Wasser + Cyclohexylamin. Die Vorausberechnung gelingt sehr gut, da die Wasserphase der experimentellen Konnoden sehr hohe Wasseranteile aufweist (>99 Mol-%).

**Tab. 5.13: Abweichung der Konnoden im System Wasser + Anilin + Cyclohexylamin bei 20, 25 und 60 °C.**

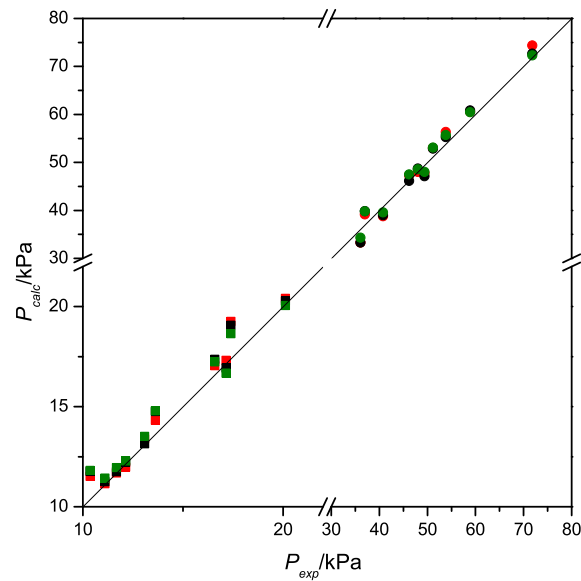
		Anzahl der Konnoden	UNIQUAC $\Delta x/\text{Mol-\%}$	NRTL $\Delta x/\text{Mol-\%}$	ESD EOS $\Delta x/\text{Mol-\%}$
20 °C	organische Phase	8	5,20	4,36	5,38
	wässrige Phase	8	2,04	0,38	11,22
25 °C	organische Phase	5	5,45	3,60	4,14
	wässrige Phase	5	1,97	0,24	9,96
60 °C	organische Phase	4	3,71	3,00	1,20
	wässrige Phase	4	2,35	0,57	2,65
Mittelwert			3,51	2,10	6,43

In Tab. 5.14 sind die Vorausberechnungsergebnisse der Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte zusammengefasst. Die Abweichungen im Dampfdruck und in der Dampfzusammensetzung liegen bei allen drei Modellen in der gleichen Größenordnung, die Abweichung des Dampfdruckes beträgt unter 4,0 %, die Abweichung der Dampfzusammensetzung liegt im Mittel bei 4,3 Mol-%.

**Tab. 5.14: Abweichungen bei der VLE-Vorausberechnung im System Wasser + Anilin + Cyclohexylamin.**

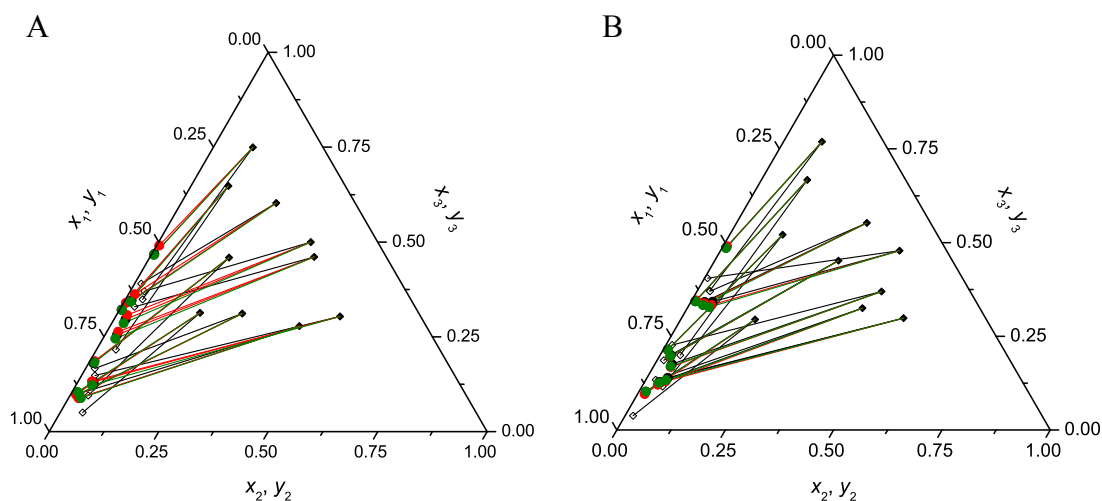
	Messpunkte	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	20	3,93	3,98	3,79
$\Delta y/\text{Mol-\%}$	20	4,22	4,43	4,34

Abb. 5.31 zeigt, dass die vorausberechneten Dampfdrücke tendenziell höher sind als die experimentell bestimmten.



**Abb. 5.31:** Abweichung der vorausgerechneten von den experimentellen Dampfdrücken im System Wasser + Anilin + Cyclohexylamin bei 60 und 90 °C [85]. ●, UNIQUAC; ●, NRTL; ●, ESD EOS; eckige Symbole, 60 °C; runde Symbole, 90 °C.

In Abb. 5.32 sind die experimentellen und vorausgerechneten Dampfzusammensetzungen dargestellt. Es fällt auf, dass bei geringen Anilinkonzentrationen die berechneten Dampfzusammensetzungen teilweise deutlich zu hohe Cyclohexylaminkonzentrationen aufweisen, während bei höheren Anilinkonzentrationen der berechnete Cyclohexylamingehalt eher zu gering ist. Diese Tendenz ist mit allen Berechnungsmodellen feststellbar.



**Abb. 5.32:** Vergleich experimenteller und berechneter VLE-Konnoden im System Wasser (1) + Anilin (2) + Cyclohexylamin (3) [85]. A bei 60 °C und B bei 90 °C: ◆ und ◇, exp. Flüssig- und Dampfzusammensetzung; Vorausberechnung der Dampfzusammensetzung: ●, UNIQUAC; ●, NRTL; ●, ESD EOS.

### 5.3.5 Zusammenfassung der Berechnungsergebnisse in ternären Systemen

Zur Vorausberechnung der ternären Phasengleichgewichte wurden ausschließlich die an die binären Daten angepassten Parameter verwendet. Für die Berechnung der ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte und der Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte wurden die gleichen Parametersätze verwendet. Es lässt sich festhalten, dass bei der Vorausberechnung der Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte bessere Ergebnisse erzielt wurden, als bei der Vorausberechnung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte.

Die ternären Mischungslücken wurden in den Typ I Systemen Wasser + Toluol + Cyclohexylamin und Wasser + Anilin + Cyclohexylamin mit den getesteten Modellen zu groß vorausberechnet. Ähnliche Ergebnisse für das System Wasser + n-Octan + Cyclohexylamin zeigten sich auch in den Untersuchungen von Grenner [1]. Mit dem UNIQUAC-Modell konnte die Lage des kritischen Punktes in allen Fällen besser vorhergesagt werden als mit der ESD-Zustandsgleichung.

Mit dem NRTL-Modell werden die Typ I Systeme qualitativ falsch als Typ II Systeme mit einer zusätzlichen Mischungslücke im binären System Wasser + Cyclohexylamin berechnet. Dies verbessert zwar die Lage der vorausberechneten Konnoden in diesen Systemen, ist aber wegen der falschen Aussage keinesfalls als Vorteil zu sehen. Im System Wasser + Toluol + Cyclohexylamin wird bei 25 °C sogar ein Dreiphasengebiet berechnet, was den experimentellen Ergebnissen widerspricht. Ein Dreiphasengebiet in Typ I Systemen wurde nur in den analogen Systemen Wasser + n-Alkan + Cyclohexylamin [86] oder Wasser + Cycloalkan + Cyclohexylamin [87, 88] in begrenzten Temperaturbereichen festgestellt.

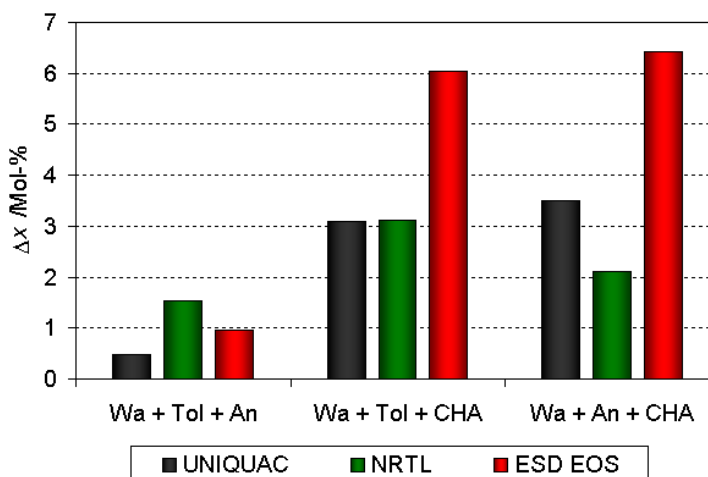
Im Typ II System Wasser + Toluol + Anilin gelang die Vorausberechnung der Binodalkurve deutlich besser, eine Ausnahme bildet hier die Vorausberechnung mit dem NRTL-Modell. Mit dem UNIQUAC-Modell und der ESD-Zustandsgleichung wird die Binodalkurve der organischen und der wässrigen Phase sehr gut berechnet, auch die Temperaturabhängigkeit wird richtig wiedergegeben.

**Tab. 5.15: Vergleich der LLE-Vorausberechnung in den ternären Systemen.**

Systeme	Anzahl der Konnoden	UNIQUAC $\Delta x/\text{Mol-\%}$	NRTL $\Delta x/\text{Mol-\%}$	ESD EOS $\Delta x/\text{Mol-\%}$
Wasser + Toluol + Anilin	5	0,48	1,53	0,95
Wasser + Toluol + Cyclohexylamin	12	3,09	3,12*	6,03
Wasser + Anilin + Cyclohexylamin	17	3,51	2,10	6,43
Mittelwert		2,92	2,35	5,48

\*Bei 25 °C wurde eine Konnode nicht berücksichtigt, da sie im berechneten Dreiphasengebiet liegt.

In Tab. 5.15 und Abb. 5.33 sind die Vorausberechnungsergebnisse der Konnoden wiedergegeben. Die geringsten Abweichungen mit allen Modellen werden im System Wasser + Toluol + Anilin erhalten. Höhere Abweichungen ergeben sich in den Systemen Wasser + Toluol + Cyclohexylamin und Wasser + Anilin + Cyclohexylamin, wobei die ESD-Zustandsgleichung in beiden Fällen die schlechtesten Ergebnisse liefert. Insgesamt sind die Fehler der Vorausberechnung mit 2,35 Mol-% beim NRTL-Modell am geringsten, gefolgt vom UNIQUAC-Modell mit 2,92 Mol-% und schließlich die ESD-Gleichung mit 5,48 Mol-% Abweichung.



**Abb. 5.33: Vergleich der LLE-Vorausberechnungen in den ternären Systemen.**

Die Ergebnisse der Vorausberechnungen der Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte sind in Tab. 5.16 zusammengestellt. Die Vorausberechnung des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtes gelingt am besten im homogenen System Toluol + Anilin + Cyclohexylamin. Alle Vorausberechnungsmethoden erzielen in diesem System ihr bestes Ergebnis. Der Dampfdruck wird vom UNIQUAC-Modell mit einer Abweichung von 2,6 % berechnet, während die Abweichungen der ESD-Zustandsgleichung und des NRTL-Modells nur 1,3 % betragen. Die Dampfzusammensetzung wird mit allen Berechnungsmodellen mit einer Abweichung von unter 1,5 Mol-% vorhergesagt.

Im System Wasser + Toluol + Anilin können die Dampfdrücke nur mit dem UNIQUAC-Modell zufriedenstellend berechnet werden, die beiden anderen getesteten Vorausberechnungsmethoden ergeben Abweichungen der Dampfdrücke von über 10 %. Die Dampfzusammensetzung wird von allen Modellen mit weniger als 2 Mol-% Abweichung vorausberechnet.

Die Vorhersage im System Wasser + Toluol + Cyclohexylamin gelingt am besten mit der ESD-Zustandsgleichung ( $\Delta P = 3,34\%$ ) gefolgt von der UNIQUAC-Gleichung mit 4,37 %. Ein deutlich abweichendes Ergebnis liefert die NRTL-Gleichung mit über 9 %

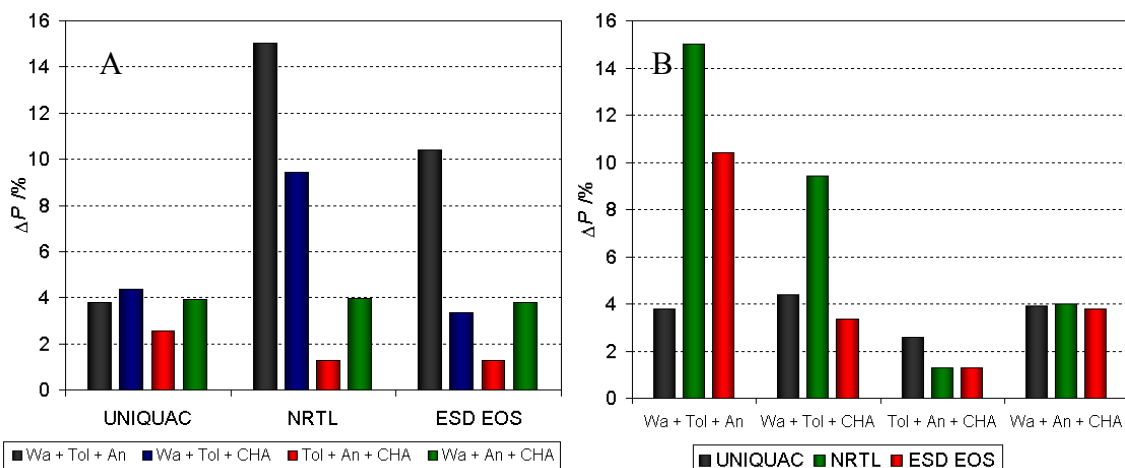
Abweichung der berechneten Dampfdrücke. Die Dampfzusammensetzungen werden mit einer Genauigkeit von 1,9 bis 2,8 Mol-% vorausberechnet.

Das einheitlichste Ergebnis wurde im System Wasser + Anilin + Cyclohexylamin erhalten. Dieser Schluss ergibt sich auch aus Abb. 5.34 (B) und 5.35 (B). Die Vorausberechnungsergebnisse der Dampfdrücke und –zusammensetzungen in diesem System mit den verschiedenen Modellen unterscheiden sich nur geringfügig, sind aber besonders bei der Dampfzusammensetzung zu hoch.

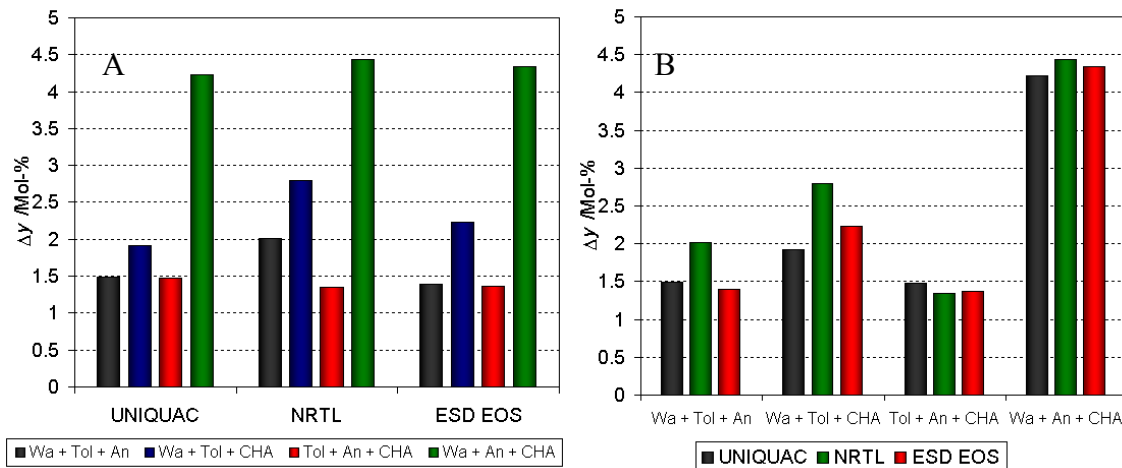
**Tab. 5.16: Vergleich der VLE-Vorausberechnung in den ternären Systemen.**

Systeme	Mess- punk- te	UNIQUAC		NRTL		ESD EOS	
		$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta P$	$\Delta y$
		%	Mol-%	%	Mol-%	%	Mol-%
Wasser + Toluol + Anilin	14	3,78	1,49	15,01	2,01	10,39	1,39
Wasser + Toluol + Cyclohexylamin	30	4,37	1,92	9,43	2,80	3,34	2,24
Toluol + Anilin + Cyclohexylamin	41	2,57	1,48	1,28	1,34	1,30	1,37
Wasser + Anilin + Cyclohexylamin	20	3,93	4,22	3,98	4,43	3,79	4,34
Mittelwert		3,51	2,13	5,95	2,44	3,57	2,19

Allgemein geht aus Abb. 5.34 und 5.35 hervor, dass in den Systemen Toluol + Anilin + Cyclohexylamin und Wasser + Anilin + Cyclohexylamin die Vorausberechnung mit den drei Modellen ein ähnliches Ergebnis liefert, während im System Wasser + Toluol + Cyclohexylamin mit dem NRTL-Modell und im System Wasser + Toluol + Anilin mit dem NRTL-Modell und mit der ESD-Zustandsgleichung deutliche Abweichungen bei der Vorausberechnung des Dampfdruckes auftreten. Die Abweichungen der vorausberechneten Dampfzusammensetzungen hängen stärker vom betrachteten System als vom verwendeten Vorausberechnungsmodell ab.



**Abb. 5.34: Vergleich der Vorausberechnungen der Dampfdrücke der ternären Systeme. A: Gliederung nach Berechnungsmodellen, B: Gliederung nach Systemen.**

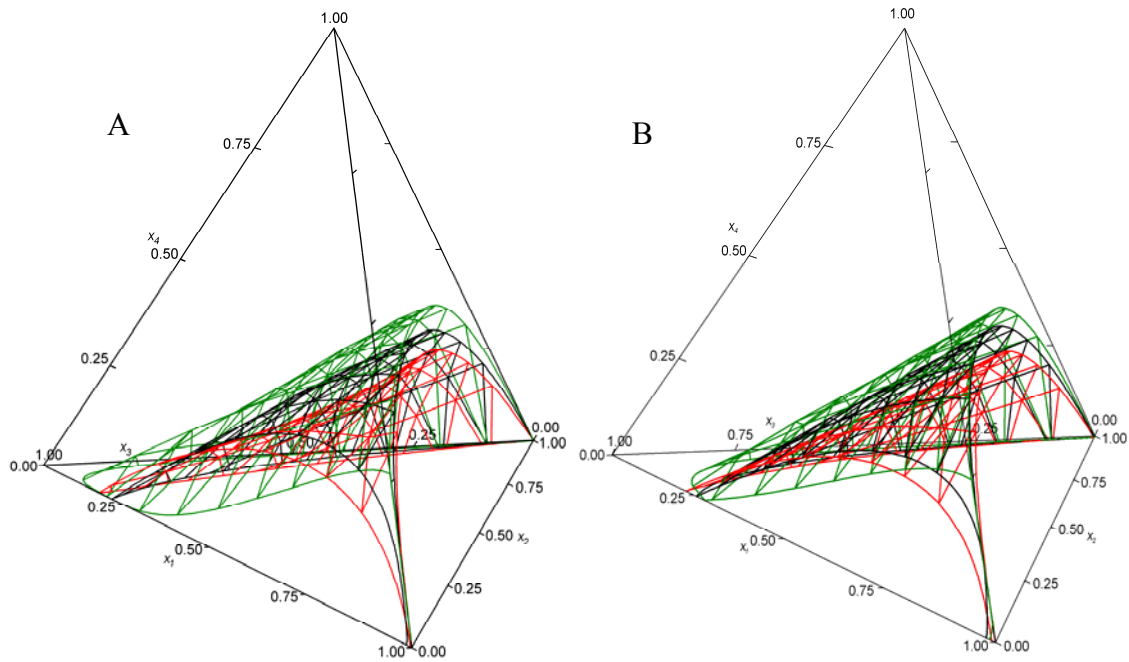


**Abb. 5.35: Vergleich der Vorausberechnungen der Dampfzusammensetzungen der ternären Systeme. A: Gliederung nach Berechnungsmodellen, B: Gliederung nach Systemen.**

In Tab. 5.16 sind ebenfalls die nach Anzahl der Messpunkte gewichteten Mittelwerte der verschiedenen Vorausberechnungsmodelle enthalten. Die über alle Systeme gemittelte Abweichung des Dampfdruckes und der Dampfzusammensetzung betragen für das UNIQUAC-Modell und die ESD-Gleichung etwa 3,5 % bzw. 2,2 Mol-%. Die mit dem NRTL-Modell erhalten Abweichungen liegen mit 5,95 % bzw. 2,4 Mol-% deutlich höher. Das UNIQUAC-Modell bietet die verlässlichsten Vorausberechnungsergebnisse, während mit der ESD-Gleichung in einem System deutlich höhere Abweichungen auftreten.

## 5.4 Vorausberechnung im quaternären System

Wie in den ternären Randsystemen wird das Zweiphasengebiet in dem quaternären System Wasser + Toluol + Anilin + CHA im Vergleich zu den experimentellen Daten von allen Modellen zu groß vorausberechnet. Abb. 5.36 zeigt die Vorausberechnungsergebnisse für beide Temperaturen im Vergleich. Bei beiden Temperaturen wird das heterogene Gebiet mit der ESD-Zustandsgleichung am besten vorhergesagt, gefolgt von der Vorhersage des UNIQUAC-Modells und mit den größten Abweichungen die Vorausberechnung des NRTL-Modells. Besonders bei 60 °C stimmen die experimentellen Ergebnisse mit den Vorausberechnungen der ESD-Zustandsgleichung gut überein.

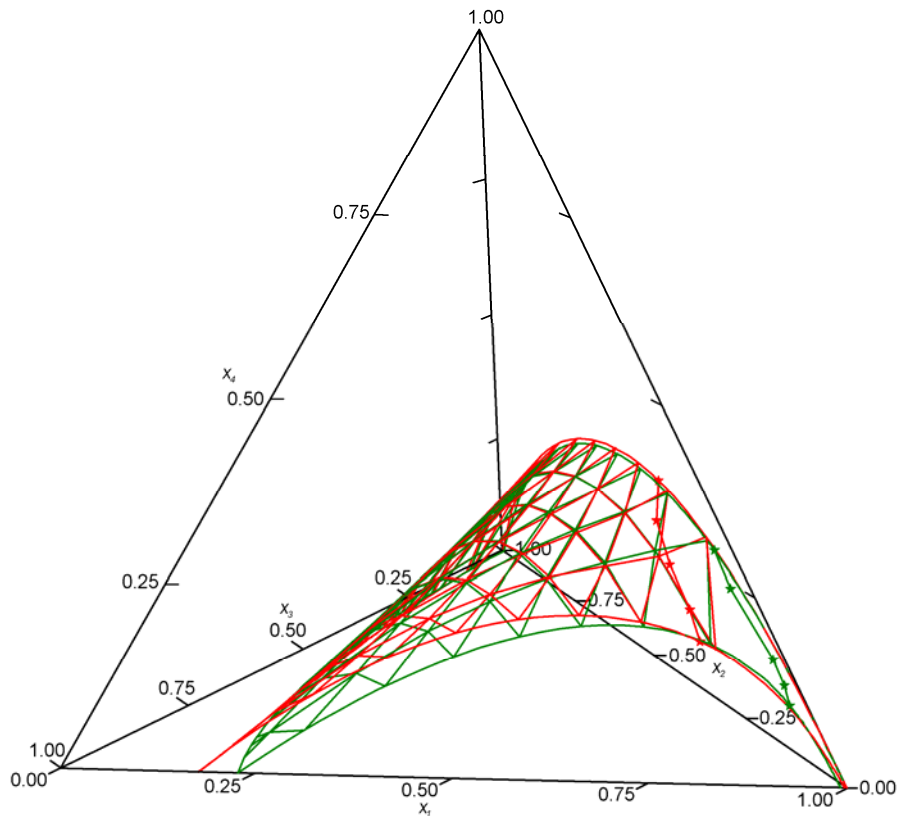


**Abb. 5.36:** Vorausberechnung der Binodalfläche des quaternären Systems Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4). A bei 25 °C, B bei 60 °C: —, UNIQUAC; —, NRTL; —, ESD EOS.

Die relativen Abweichungen der vorausberechneten von den experimentellen Konnoden sind in Tab. 5.17 für alle Modelle zusammengefasst. Die gemittelten Fehler beider Temperaturen und Phasen unterscheiden sich nur geringfügig und liegen bei allen Modellen bei einer Abweichung von ca. 2,8 Mol-%. Diese Abweichung entspricht dem Vorausberechnungsergebnis der ternären Systeme mit dem UNIQUAC-Modell. Die NRTL-Gleichung erzielte in den ternären Systemen ein besseres Ergebnis, wohingegen mit der ESD-Zustandsgleichung ein schlechteres Resultat erzielt wurde.

**Tab. 5.17:** Abweichung der Konnoden im System Wasser + Toluol + Anilin + Cyclohexylamin bei 25 und 60 °C.

$T/^\circ\text{C}$	Anzahl der Konnoden	$\Delta x/\text{Mol-\%}$	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
25	20	organische Phase	5,82	5,36	5,53
		wässrige Phase	0,43	0,03	2,27
60	20	organische Phase	4,17	5,80	2,30
		wässrige Phase	0,57	0,22	0,72
Mittelwert			2,75	2,85	2,71

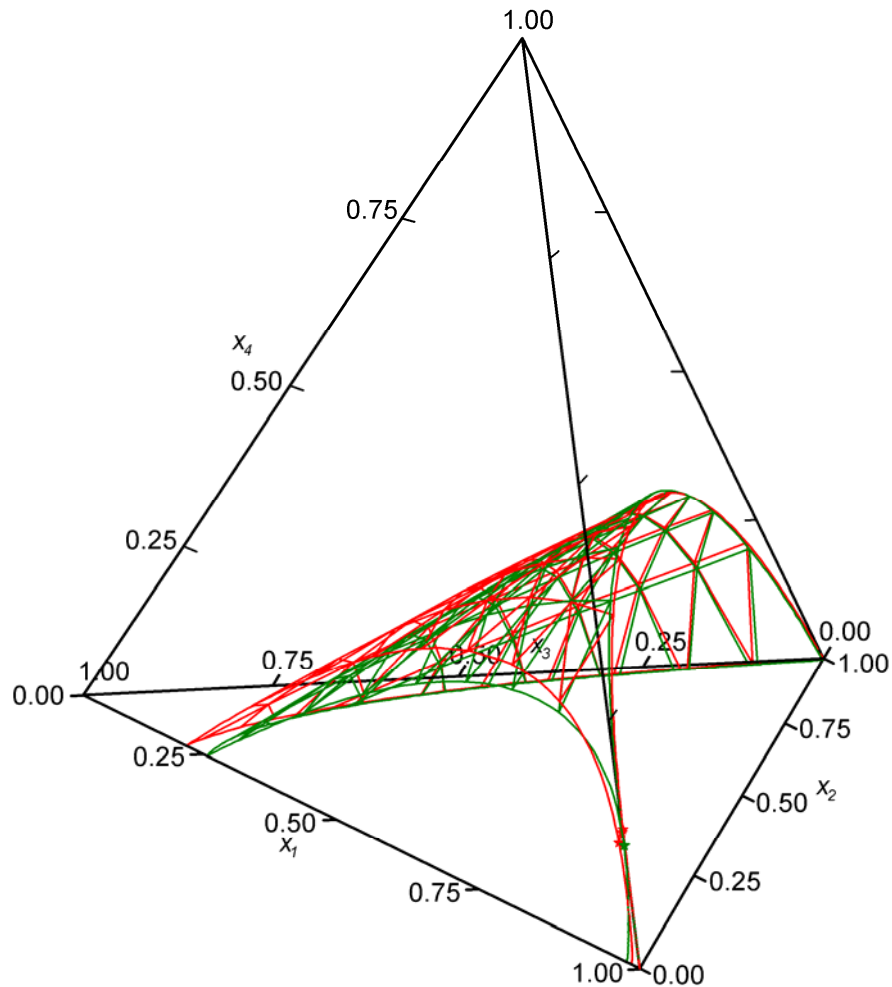


**Abb. 5.37:** Vorausberechnung der Binodalfäche des quaternären Systems Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) mit der ESD-Zustandsgleichung. —, 25 °C; —, 60 °C; kritische Punkte: ★, 25 °C; ★, 60 °C.

Die Ergebnisse der Vorausberechnung mit der ESD-Gleichung sind in Abb. 5.37 dargestellt. Die Vorausberechnung zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, lediglich die Löslichkeit im ternären Randsystem Wasser + Anilin + Cyclohexylamin steigt geringfügig an. Bei 60 °C gelingt die Berechnung der kritischen Linie, welche den Verlauf der kritischen Punkte im quaternären Raum beschreibt, deutlich besser als bei 25 °C, experimentell liegen die kritischen Linien bei beiden Temperaturen bei noch höheren Wasserkonzentrationen. Trotzdem führt diese Verschiebung bereits zu einer deutlich besseren Beschreibung des Verlaufes der Konnoden. Die Abweichung zum Experiment beträgt für beide Phasen gemittelt bei 60 °C nur 1,5 Mol-% gegenüber 3,9 Mol-% bei 25 °C.

Wie bei der Vorausberechnung mit der ESD-Zustandsgleichung unterscheiden sich die Vorausberechnungsergebnisse des UNIQUAC-Modells für beide Temperaturen nur in der Nähe des ternären Randsystems Wasser + Anilin + Cyclohexylamin merklich, bei dem bei 25 °C schlechtere Löslichkeit vorhergesagt wird als bei 60 °C (vgl. 5.38). Die Lage der kritischen Punkte weist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit auf und trifft auch relativ gut die experimentelle Lage. Deswegen ergibt sich trotz der Überschätzung des Zweiphasengebietes (das experimentell ermittelte ist deutlich kleiner)





**Abb. 5.38:** Vorausberechnung der quaternären Binodalfläche des Systems Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) mit der UNIQUAC-Gleichung. —, 25 °C; —, 60 °C; kritische Punkte: ★, 25 °C; ★, 60 °C.

eine noch akzeptable Vorausberechnung der quaternären Konnoden mit einer Abweichung von etwa 2,75 Mol-%.

Abb. 5.39 zeigt die Vorausberechnung bei 25 und 60 °C mit dem NRTL-Modell. Die Mischungslücke wird mit diesem Modell am größten vorausberechnet. Es tritt eine Überschneidung der Binodalflächen von 25 und 60 °C auf, was schon im ternären Randsystem Wasser + Anilin + Cyclohexylamin zu beobachten ist. In genügendem Abstand zu diesem Randsystem wird, wie bei den beiden anderen Modellen, die Mischungslücke bei 25 °C größer vorhergesagt als bei 60 °C. Da in dem binären System Wasser + Cyclohexylamin eine Mischungslücke vorhergesagt wird, gelingt die Berechnung der wässrigen Phase sehr gut (Tab. 5.17). Bei der Vorhersage der organischen Phase treten deutlich größere Abweichungen auf.

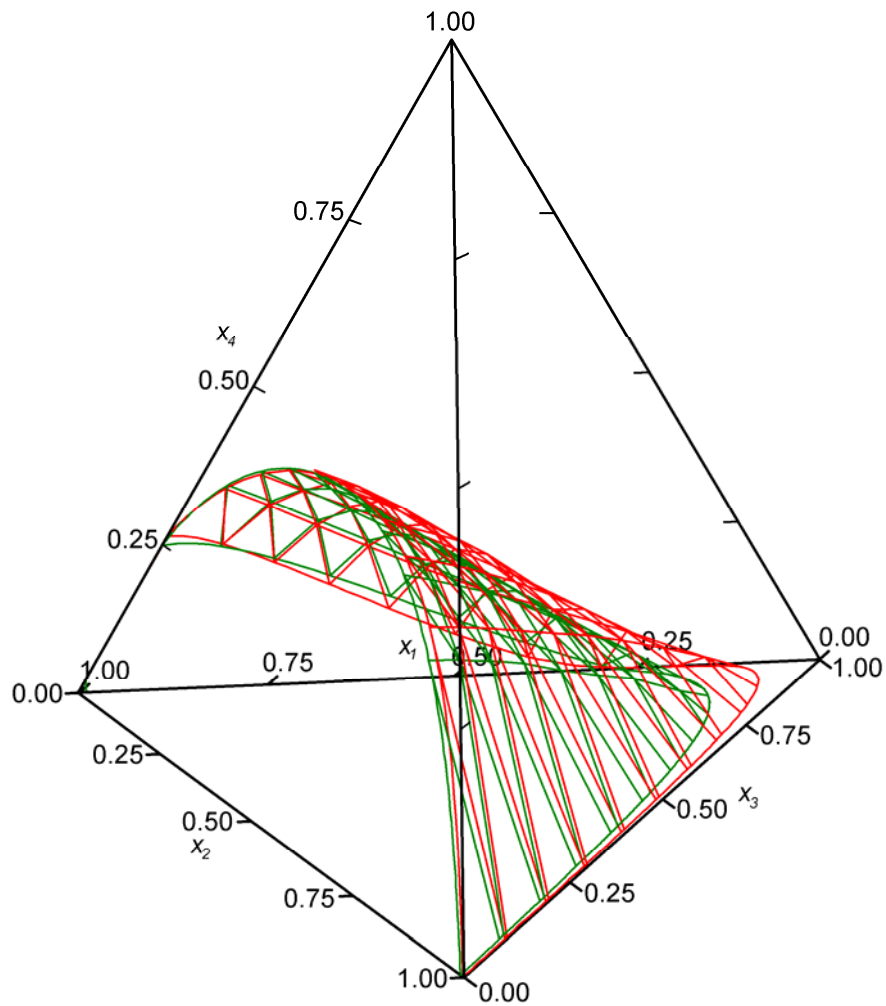


Abb. 5.39: Vorausberechnung der quaternären Binodalfäche des Systems Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) mit der NRTL-Gleichung. —, 25 °C; —, 60 °C.

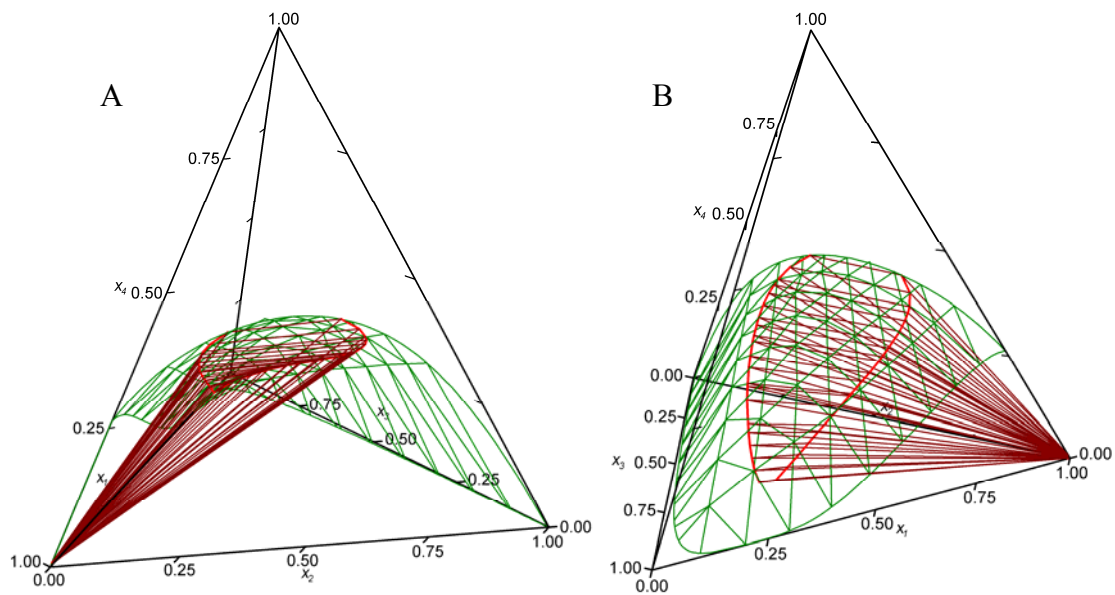


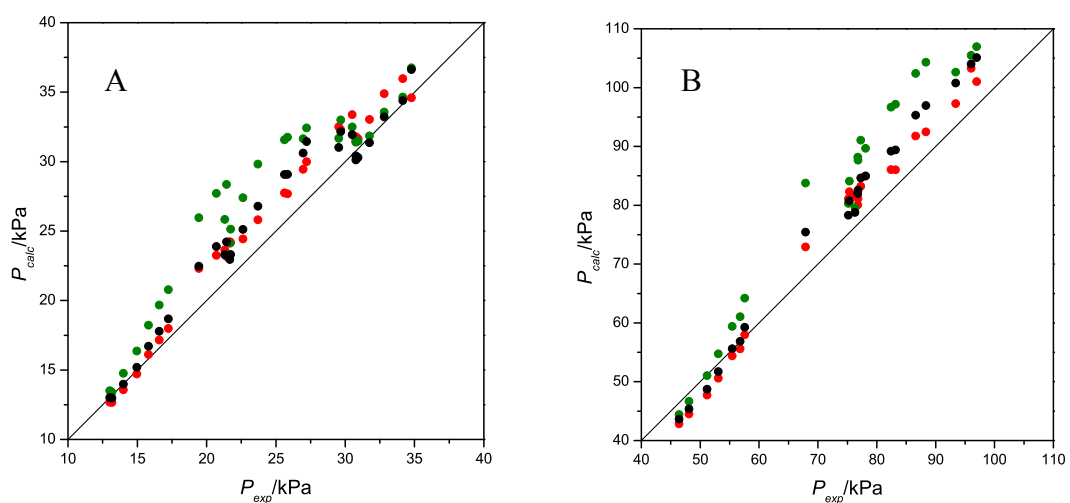
Abb. 5.40: Vorausberechnung der quaternären Binodalfäche und des Dreiphasengebietes des Systems Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) mit der NRTL-Gleichung bei 25 °C. —, Binodalfäche; —, Dreiphasengebiet; —, Verbindungslinie der Endpunkte des Dreiphasengebietes. A, B verschiedene Perspektiven.

Ausgehend vom ternären Randsystem Wasser + Toluol + Cyclohexylamin tritt bei 25 °C ein Dreiphasengebiet auf, welches in Abb. 5.40 dargestellt ist. Dieses Dreiphasengebiet erstreckt sich im quaternären Raum in Richtung Anilin bei geringen Toluolkonzentrationen. Die roten Verbindungslinien der Eckpunkte der Dreiphasengebiete in Abb. 5.40 B deuten an, dass sich das Dreiphasengebiet im quaternären Raum mit steigender Anilinkonzentration schließt, und daher nur im Randsystem Wasser + Toluol + Cyclohexylamin sichtbar ist. Diese Ergebnisse widersprechen den experimentellen Ergebnissen, welche eindeutig im gesamten quaternären heterogenen Raum ein zweiphasiges Gebiet nachgewiesen haben. Ein Dreiphasengebiet wurde im analogen System Wasser + Octan + Anilin + Cyclohexylamin in einem begrenzten Temperaturintervall festgestellt [1].

Die Ergebnisse der Vorausberechnung des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtes des quaternären Systems sind in Tab. 5.18 zusammengefasst. Die Vorausberechnung des Dampfdruckes erfolgt mit der ESD-Zustandsgleichung mit einer Abweichung von 6,25 % und mit dem UNIQUAC-Modell dicht gefolgt mit 6,74 %. Bei Verwendung der NRTL-Gleichung kann der Dampfdruck nur mit einer etwa doppelt so großen Abwei-

**Tab. 5.18:** Abweichungen bei der VLE-Vorausberechnung im System Wasser + Toluol + Anilin + Cyclohexylamin bei 60 und 90 °C.

	UNIQUAC	NRTL	ESD EOS
$\Delta P/\%$	6,74	12,55	6,25
$\Delta y/\text{Mol-}\%$	1,99	2,14	1,97



**Abb. 5.41:** Abweichung der vorausberechneten von den experimentellen Dampfdrücken im System Wasser + Toluol + Anilin + Cyclohexylamin. A bei 60 °C; B bei 90 °C; ●, UNIQUAC; ●, NRTL; ●, ESD EOS.

chung von 12,55 % vorhergesagt werden. Diese Tendenz wurde auch schon bei den ternären Systemen festgestellt, bei welchen die Abweichungen im Mittel bei 3,51 % (UNIQUAC) und 3,57 % (ESD EOS) lagen und mit dem NRTL-Modell mit 5,95 % eine etwa doppelt so große Abweichung auftrat. Die Fehler des Vorausberechnungsergebnisses des Dampfdruckes haben sich also von den ternären Systemen zum quaternären in etwa verdoppelt. Anders verhält es sich mit der Vorausberechnung der Dampfzusammensetzung. Im quaternären System wird unabhängig vom Berechnungsmodell eine Abweichung von etwa 2 Mol-% erreicht. Dieses Ergebnis ist sogar geringfügig besser als das mittlere Berechnungsergebnis der ternären Randsysteme (Abweichung etwa 2,2 Mol-%).

In Abb. 5.41 sind die berechneten gegen die experimentell bestimmten Dampfdrücke aufgetragen. Es zeigt sich, dass die berechneten Dampfdrücke meist größer sind als die experimentell bestimmten.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht und das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht des quaternären Systems Wasser + Toluol + Anilin + Cyclohexylamin sowie der vier angrenzenden ternären Randsysteme und der zugrundeliegenden sechs binären Systeme untersucht. Die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte wurden durch Trübungstitration und Analyse der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bestimmt. Die Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte wurden nach der dynamischen Methoden in einer modifizierten Umlaufapparatur nach Röck und Sieg ermittelt. Zu diesem Zweck wurde eine neue Anlagenregelung in Betrieb genommen und optimiert. Mit dieser ist es möglich isobare oder isotherme Messungen durchzuführen. Zur Charakterisierung der binären Systeme wurden unter Beachtung der stofflichen Einschränkungen außerdem Grenzaktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Differentialebulliometrie und Exzessvolumina mit Hilfe der Dichtemessung bestimmt.

Für die binären Systeme sind teilweise umfangreiche Daten in der Literatur veröffentlicht. Diese wurden auf Konsistenz überprüft und gemeinsam mit selbst bestimmten konsistenten Gleichgewichtsdaten modelliert. In den Systemen Wasser + Toluol und Toluol + Anilin ist die Anzahl der in der Literatur vorhandenen Messdaten ausreichend zur Beschreibung, sodass auf eigene Messungen verzichtet werden konnte. Die Systeme Wasser + Anilin, Wasser + Cyclohexylamin und Anilin + Cyclohexylamin wurden schon im Rahmen der Untersuchung des Systems Wasser + Octan + Anilin + Cyclohexylamin von Grenner [1] betrachtet. Da sie jedoch auch die Grundlage des hier untersuchten quaternären Systems sind, wurden sie in die Auswertung mit aufgenommen. Neu gemessene Gleichgewichtsdaten im System Wasser + Anilin konnten sehr gut mit den bereits bestimmten binären Wechselwirkungsparametern berechnet werden, sodass auf eine erneute Parametrisierung verzichtet werden konnte. Im System Toluol + Cyclohexylamin wurden Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten bei 60 und 90 °C bestimmt.

In den ternären Systemen nimmt die Anzahl der vorhandenen Literaturdaten drastisch ab. Nur für das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht der Systeme Wasser + Anilin + Cyclohexylamin und Wasser + Toluol + Anilin wurden schon experimentelle Daten bei 20 bzw. 25 °C veröffentlicht. Diese Daten zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den neu bestimmten Gleichgewichtsdaten. Es wurden systematisch Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten bei 25 und 60 ° und Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten bei 60 und

90 °C bestimmt. Ebenfalls bei diesen Temperaturen wurde das Gleichgewichtsverhalten des quaternären Systems untersucht.

Bei den vorliegenden Untersuchungen ergaben sich einige Unterschiede zu den Ergebnissen in den analogen Systemen mit Alkanen als Kohlenwasserstoff (statt des Alkylbenzenes). Der wichtigste Unterschied ist das Ausbleiben eines Dreiphasengebietes im Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht in den Systemen des Typs Wasser + Kohlenwasserstoff + Cyclohexylamin. Sowohl mit Heptan und Octan [86], als auch mit Cyclohexan [87] und Methylcyclohexan [88] wurde in einem begrenzten Temperaturintervall ein Dreiphasengebiet festgestellt. In Systemen mit Toluol oder Propylbenzen tritt dieses Dreiphasengebiet nicht auf. In der flüssigen Mischung liegen eine stark polare, durch Wasserstoffbrückenbindungen dominierte Wasserphase und eine alkylbenzenhaltige Phase mit veränderlichen Anteilen an Cyclohexylamin vor. Der aromatische Ring bildet so starke Wechselwirkungen mit der Aminogruppe des Cyclohexylamins aus, dass das Auftreten einer zusätzlichen Phase unterdrückt wird.

Bei der Parameteranpassung in den homogenen binären Systemen werden sehr gute Ergebnisse erreicht. Die Aktivitätskoeffizientenmodelle NRTL und UNIQUAC erzielen dabei sehr ähnliche Berechnungsergebnisse. Die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Werten der Dampfdrücke sind bei Verwendung der Aktivitätskoeffizientenmodelle immer geringer als bei Anwendung der ESD-Zustandsgleichung. Dies trifft insbesondere auch auf die heterogenen binären Systeme zu, bei denen der Fehler des berechneten Dampfdruckes um das drei- bis vierfach höher ist als bei Anwendung der Aktivitätskoeffizientenmodelle. Im Mittel können die Dampfdrücke in den binären Systemen von den Aktivitätskoeffizientenmodellen mit einer Abweichung von nur 1,5 % berechnet werden, bei Anwendung der ESD-Zustandsgleichung liegt die Abweichung bei 4,7 %. Auch die Dampfzusammensetzung wird mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen besser angepasst als mit der ESD-Gleichung (UNIQUAC: 1,1 Mol-%, NRTL: 1,0 Mol-%, ESD EOS: 2,0 Mol-%), wobei hier aber die ESD-Gleichung in einigen Systemen auch das beste Ergebnis erzielt.

Ebenfalls gute bis sehr gute Resultate werden bei der Vorausberechnung der ternären Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte erhalten. Der Dampfdruck konnte im Mittel mit Hilfe der UNIQUAC-Gleichung und der ESD-Zustandsgleichung mit einer Abweichung von nur 3,5 % vorhergesagt werden. Bei Anwendung der NRTL-Gleichung liegt die Abweichung bei knapp 6 %. Die Dampfzusammensetzung wird mit einer Abweichung knapp über 2 Mol-% vorausberechnet. Die zuverlässigste Vorausberechnung

liefert dabei die UNIQUAC-Gleichung, bei Anwendung der NRTL- oder ESD-Gleichung treten besonders im System Wasser + Toluol + Anilin deutlich größere Abweichungen der Dampfdrücke auf.

Die Vorausberechnung der ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte gelingt nur mit größeren Abweichungen. Mit dem NRTL-Modell werden in den Systemen Wasser + Toluol + Cyclohexylamin und Wasser + Anilin + Cyclohexylamin sogar qualitativ falsche Ergebnisse erhalten, da ein Flüssig-Flüssig-Phasensplit für das binäre System Wasser + Cyclohexylamin berechnet wird. Generell wird das heterogene Gebiet mit allen Berechnungsmethoden zu groß vorausberechnet. Die komplizierten Temperaturabhängigkeiten können ebenfalls nicht von den Modellen wiedergegeben werden. Deswegen ist der UNIQUAC-Gleichung (Abweichung der Konnoden 2,4 Mol-%) der Vorzug vor der ESD-Gleichung (Abweichung 4,5 Mol-%) und der NRTL-Gleichung (Abweichung 2,3 Mol-%) zu geben.

Die Vorausberechnung des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtes im quaternären System gelingt mit der ESD-Zustandsgleichung mit einer Abweichung von 6,3 % und mit dem UNIQUAC-Modell mit 6,7 %, die Dampfzusammensetzung wird mit einer Abweichung von etwa 2 Mol-% vorausberechnet. Dies ist für ein quaternäres System ein erfreuliches Ergebnis. Mit der NRTL-Gleichung ist die Abweichung des vorausberechneten Dampfdruckes mit 12,6 % doppelt so hoch, die Abweichung der Dampfzusammensetzung beträgt 2,1 Mol-%. Bei der Vorausberechnung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes erreicht das UNIQUAC-Modell das beste Ergebnis. Die Lage der kritischen Punkte wird am besten vorhergesagt, die Abweichung der Konnoden liegt bei 2,8 Mol-%. Mit der ESD-Gleichung wird die Größe des Zweiphasengebietes besser vorausberechnet, aber die Lage der kritischen Punkte und damit die Neigung der Konnoden unzureichend genau vorausberechnet. Deswegen ergibt sich eine Abweichung von 2,7 Mol-%. Mit dem NRTL-Modell wird ausgehend vom ternären Randsystem bei 25 °C Wasser + Toluol + Cyclohexylamin ein Dreiphasengebiet im quaternären Raum berechnet, was qualitativ ebenso falsch ist, wie die Mischungslücke im binären System Wasser + Cyclohexylamin. Aus diesem Grunde eignet sich das NRTL-Modell nicht zur Berechnung des quaternären Systems, obwohl die Konnoden mit einer Abweichung von nur 2,9 Mol-% vorausberechnet werden.

Es zeigte sich, dass die Modellierung der binären Systeme am besten mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen gelingt. Hierbei sind die Ergebnisse mit dem NRTL-Modell geringfügig besser als mit dem UNIQUAC-Modell. Die erreichten Abweichungen von

Druck und Dampfzusammensetzung liegen teilweise in der Größenordnung der Fehler der experimentellen Daten. Die Abweichungen mit der ESD-Gleichung sind mehr als doppelt so groß. Dieses Ergebnis korreliert mit der Anzahl der anpassbaren Modellparameter. Die NRTL-Gleichung wurde verwendet mit zwei linear temperaturabhängigen Wechselwirkungsparametern und dem Nonrandomness-Parameter  $\alpha$ , also in Summe fünf anpassbare Koeffizienten. In der UNIQUAC-Gleichung kommen ebenfalls zwei Wechselwirkungsparameter im residuellen Teil vor, bei Einführung einer linearen Temperaturabhängigkeit beträgt die Anzahl der anpassbaren Koeffizienten vier. Bei der ESD-Zustandsgleichung gibt es im Term für die attraktiven Wechselwirkungen einen anpassbaren Parameter, somit erhält man durch Einführung einer linearen Temperaturabhängigkeit zwei anpassbare Koeffizienten. Die Flexibilität, durch die größere Anzahl anpassbarer Koeffizienten, der Modelle scheint somit bei der binären Parameterbestimmung von größerem Einfluss zu sein als die physikalisch korrekte Beschreibung der Wechselwirkungen und der Reinstoffeigenschaften. Zur Beschreibung der Reinstoffeigenschaften werden bei der NRTL-Gleichung nur Dampfdrücke, z. B. gegeben durch die Antoine-Gleichung, bei der UNIQUAC-Gleichung Dampfdrücke sowie Oberflächen- und Volumenparameter und bei der ESD-Gleichung drei bzw. fünf Reinstoffparameter benötigt.

Bei der Vorausberechnung in den ternären Systemen und im quaternären System kehrt sich dieses Bild um. Die qualitative Beschreibung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte, insbesondere die Vorhersage der stark asymmetrischen kritischen Punkte, gelingt am besten mit der UNIQUAC-Gleichung (bessere Beschreibung der Lage der Konnoden). Die Größe des Zweiphasengebietes wird häufig besser mit der ESD-Gleichung berechnet. Die Vorausberechnungen des LLE mit der NRTL-Gleichung zeigen in allen Systemen das schlechteste Ergebnis. Ähnlich verhält es sich mit der Vorausberechnung des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtes. Die besten ternären Vorausberechnungen erhält man mit der UNIQUAC-Gleichung, dicht gefolgt von der ESD-Gleichung und mit deutlichem Abstand die NRTL-Gleichung. (Im quaternären System liegt ESD EOS knapp vor UNIQUAC). Die höhere Parameteranzahl des NRTL-Modells, die sich in den binären Systemen vorteilhaft ausgewirkt, ist bei den Vorausberechnungen eher nachteilig. Dies zeigt auch die zusammenfassende Tab. 6.1. Obwohl die Ergebnisse bei der binären Parameteranpassung mit der ESD-Gleichung deutlich schlechter waren, wird dieser Trend in den Vorausberechnungen nicht fortgesetzt. Die in ternären Systemen vorausgerechneten Dampfdrücke zeigen sogar eine geringere Abweichung als die in binären



Systemen angepassten Dampfdrücke. Die stärker physikalisch begründete Beschreibung der Wechselwirkungen, insbesondere der Assoziation, scheint somit positive Auswirkungen für die Berechnung von Mehrkomponentensystemen zu haben. Ähnliche Ergebnisse wurden auch schon von Grenner [1] bei der Untersuchung des analogen Systems mit Octan statt Toluol erhalten.

**Tab. 6.1: Zusammenfassung der Abweichungen bei der Parameteranpassung und Vorausberechnung gemittelt für alle Systeme.**

System	UNIQUAC			NRTL			ESD EOS		
	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta x$	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta x$	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta x$
	%	Mol-%	Mol-%	%	Mol-%	Mol-%	%	Mol-%	Mol-%
binär	1,62	1,05	0,64	1,45	1,00	0,44	4,67	2,00	1,67
ternär	3,51	2,13	2,92	5,95	2,44	2,34	3,57	2,19	5,48
quaternär	6,74	1,99	2,75	12,55	2,14	2,85	6,25	1,97	2,71

## 7 Ausblick

Die Untersuchungen des Phasengleichgewichts in Systemen mit assoziierenden Komponenten, Alkanen und Alkylaromaten zeigen interessante Ergebnisse und komplexes Phasengleichgewichtsverhalten. Die Modellierung gelingt mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen NRTL und UNIQUAC sehr gut und mit gewissen Abstrichen auch mit der ESD-Zustandsgleichung, welche auch Assoziation explizit berücksichtigt. Die Vorausberechnung der VLE in ternären und quaternären Systemen zeigt gute bis sehr gute Ergebnisse unter Verwendung der angepassten binären Parameter für das UNIQUAC-Modell und die ESD-Zustandsgleichung. Bei der Berechnung des LLE traten größere Abweichungen für alle betrachteten Modelle auf. Insbesondere das NRTL-Modell kann für die LLE-Vorausberechnung nicht empfohlen werden, da teilweise qualitativ falsche Ergebnisse erhalten werden. Die Untersuchung der Phasengleichgewichte mit cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen wurde teilweise bereits begonnen und sollte für einen umfassenden Vergleich vervollständigt werden.

Da es sich bei den Aktivitätskoeffizientenmodellen um relativ einfache mathematische Ansätze zur Beschreibung von Phasengleichgewichten handelt, scheint die explizite Berücksichtigung von Solvation wenig erfolgversprechend. Bei der Entwicklung der ESD-Zustandsgleichung wurde Wert auf eine allgemein anwendbare und zugleich praktikable Zustandsgleichung gelegt. Die ESD-Zustandsgleichung beruht auf Erkenntnissen von molekularer Simulation assoziierender Moleküle sowie experimenteller Daten dieser Systeme. Um die ingenieurtechnische Anwendbarkeit zu gewährleisten, wurden z. B. spezifische elektrostatische Terme vernachlässigt, eine Annahme, die eventuell für Systeme, wie die untersuchten, zu überprüfen wäre. So wurden der häufig angewendeten Zustandsgleichung Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) ebenfalls Terme hinzugefügt, die Quadrupolmomente [94] oder Dipolwechselwirkungen [95] berücksichtigen. Die Anwendung der PC-SAFT Zustandsgleichung ohne diese Wechselwirkungsterme bringt, wie Grenner [1] gezeigt hat, keinen Vorteil gegenüber der ESD-Zustandsgleichung.

Ein weiterer möglicher Ansatz wäre die Veränderung der Mischungsregel für die Assoziationsstärke von Solvaten Gl. (2.78). Nach dem Vorschlag von Suresh und Elliott [22] erfolgt die Berechnung als geometrisches Mittel. Hier könnte eine Mischungsregel zum Einsatz kommen, was aber mit der Einführung weiterer Parameter verbunden ist und daher genau bezüglich Nutzen und Aufwand abgewogen werden muss.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Grenner, A. *Thermodynamische Untersuchungen von Phasengleichgewichten in komplexen Systemen mit assoziierenden Komponenten*. Dissertation, TU Dresden, 2006.
- [2] Gmehling, J.; Kolbe, B. *Thermodynamik*. 2. Aufl. VCH: Weinheim, 1992.
- [3] Herington, E. F. G. A Thermodynamic Test for the Internal Consistency of Experimental Data on Volatility Ratios. *Nature* 1947, 160, 610-611.
- [4] Redlich, O.; Kister, A. T. Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions, x-y-t Relations in a Binary System. *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 341-345.
- [5] Christiansen, L. J.; Fredenslund, A. Thermodynamic Consistency Using Orthogonal Collocation or Computation of Equilibrium Vapor Compositions at High Pressures. *AIChE J.* 1975, 21, 49-57.
- [6] Danner, R. P.; Gess, M. A. A Data Base Standard for the Evaluation of Vapor-Liquid-Equilibrium Models. *Fluid Phase Equilib.* 1990, 56, 285-301.
- [7] Van Ness, H.; Isermann, H. P. Thermodynamics in the Treatment of Vapor/Liquid Equilibrium (VLE) Data. *Pure Appl. Chem.* 1995, 67, 859-872.
- [8] Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions: With Application to Phase Equilibria*. McGraw-Hill Book Company: New York, 1982.
- [9] Dohnal, V.; Novotna, M. Infinite-Dilution Activity Coefficients by Comparative Ebulliometry: A Model of Ebulliometer and the Experimental Equipment and Procedure. *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1986, 51, 1393-1402.
- [10] Gmehling, J.; Tiegs, D.; Medina, A.; Soares, M.; Bastos, J.; Alessi, P.; Kikic, I. *DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. IX, Part 1/2. Activity Coefficients at Infinite Dillution*. DECHEMA: Frankfurt, 1986.
- [11] Schmelzer, J.; Matusche, J.; Hoffmann, A. *Sachbericht zum Projekt: Aktivitätskoeffizienten hochverdünnter Systeme (Grenzaktivitätskoeffizienten)*. FKZ: 1700596.
- [12] Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135-144.
- [13] Wilson, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 127-130.

- [14] Scott, R. L. Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions. *J. Chem. Phys.* 1956, 25, 193-206.
- [15] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3. Aufl. Prentice Hall: New Jersey, 1999.
- [16] Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* 1975, 21, 116-128.
- [17] Guggenheim, E. A. *Mixtures*. Clarendon Press: Oxford, 1952.
- [18] Bondi, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*. Wiley VCH: New York, 1968.
- [19] Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 1972, 27, 1197-1203.
- [20] Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, 15, 59-64.
- [21] Elliott, J. R.; Suresh, S. J.; Donohue, M. D. A Simple Equation of State for Non-spherical and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 1476-1485.
- [22] Suresh, S. J.; Elliott, J. R. Multiphase Equilibrium Analysis via a Generalized Equation of State for Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 2783-2794.
- [23] Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces I. Statistical Thermodynamics. *J. Stat. Phys.* 1984, 35, 19-34.
- [24] Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations. *J. Stat. Phys.* 1984, 35, 35-47.
- [25] Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces III. Multiple Attraction Sites. *J. Stat. Phys.* 1986, 42, 459-476.
- [26] Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces IV. Equilibrium Polymerization. *J. Stat. Phys.* 1986, 42, 477-492.
- [27] Wei, S.; Shi, Z.; Castleman, A. W. Jr. Mixed Cluster Ions as a Structure Probe: Experimental Evidence for Clathrate Structure of  $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ . *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 3268-3270.
- [28] Gross, J.; Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 5510-5515.

- [29] von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Passos, C. P.; Derawi, S. O.; Kontogeorgis, G. M. Investigating Models for Associating Fluids Using Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 5368-5374.
- [30] Yakoumis, I. V.; Kontogeorgis, G. M.; Voustas, E. C.; Hendriks, E.; Tassios, D. P. Prediction of Phase Equilibria in Binary Aqueous Systems Containing Alkanes, Cycloalkanes, and Alkenes with the Cubic-plus-Association Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 4175-4182.
- [31] Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Meijer, H.; Hendriks, E.; Moorwood, T. Multicomponent Phase Equilibrium Calculations for Water-Methanol-Alkane Mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 1999, 158-160, 201-209.
- [32] Gross, J.; Sadowski, G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 1084-1093.
- [33] Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 4310-4318.
- [34] Bureau, N.; Defiolle, D.; de Hemptinne, J.-C. Phase Equilibria of (Methane-Long Chain Ester Cuts) Systems in Drilling Conditions. *Fluid Phase Equilib.* 2002, 194-197, 831-848.
- [35] Elliott, J. R.; Natarajan, R. N. Extension of the Elliott-Suresh-Donohue Equation of State to Polymer Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 1043-1050.
- [36] Lide, D. R.; Frederike, H. P. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics on CD-ROM*. CRC Press: Boca Raton, FL, 2004.
- [37] Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*. 4. Aufl. Wiley VCH: New York, 1986.
- [38] Schmelzer, J.; Taubert, K.; Martin, A.; Meinhardt, R.; Kempe, J. Phase Equilibria in Ternary Systems Containing Phenols, Hydrocarbons, and Water. In: *Thermodynamic Properties of Complex Fluid Mixtures*. Wiley VCH Verlag: Weinheim, 2004, 135-149.
- [39] Röck, H.; Sieg, L. Messung von Verdampfungs-gleichgewichten mit einer modernisierten Umlaufapparatur. *Z. Phys. Chem.* 1955, 3, 355-364.
- [40] Busch, P. *Elementare Regelungstechnik: allgemeingültige Darstellung ohne höhere Mathematik*. Vogel Verlag: Würzburg, 2002.
- [41] Tsonopoulos, C. Thermodynamic Analysis of the Mutual Solubilities of Normal Alkanes and Water. *Fluid Phase Equilib.* 1999, 156, 21-33.

- [42] Tsonopoulos, C. Thermodynamic Analysis of the Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water. *Fluid Phase Equilib.* 2001, 186, 185-206.
- [43] Backlund, S.; Friman, R.; Karlsson, S. Aggregation Studies in Alkanoic Acid-Alkylamine-Water Systems. *Coll. Surfaces A* 1997, 123-124, 125-133.
- [44] Gmehling, J.; Menke, J.; Krafczyk, J. Fischer, K. *Azeotropic Data*. Wiley VCH: Weinheim, 1994.
- [45] Omoto, T.; Esaki, M. Rapid Determination of Vapor-Liquid Equilibria by Dynamic Distillation Method. *Kagaku Kogaku* (Abridged ed.) 1967, 5, 36-38.
- [46] Jou, F.-Y.; Mather, A. E. Liquid-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Water + Benzene, Water + Toluene, and Water + p-Xylene from 273 K to 458 K. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 750-752.
- [47] Hovorka, S.; Dohnal, V.; Carrillo-Nava, E.; Costas, M. Infinite Dilution Activity Coefficients for Benzene and Toluene in Water and in Aqueous Solutions of the Proteine Denaturants Urea and Guanidine Hydrochloride. *J. Chem. Thermodyn.* 2000, 32, 1683-1705.
- [48] Tsonopoulos, C.; Wilson, G. M. High-Temperature Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water. Part I: Benzene, Cyclohexane and n-Hexane. *AIChE J.* 1983, 29, 990-999.
- [49] Billes, F.; Varsanyi, G. Thermodynamic Properties of Associated Mixtures. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1963, 35, 147-170.
- [50] Deshpande, D. D.; Pandya, M. V. Thermodynamics of Binary Solutions. *Trans. Faraday Soc.* 1969, 65, 1456-1462.
- [51] Fenske, M. R.; Carlson, C. S.; Quiggle, D. Solvent Separation of Hydrocarbon Mixtures by Vapor Liquid Extraction. *Ind. Eng. Chem.* 1947, 39, 1322-1328.
- [52] Heinrich, J. Activity Coefficients in Binary Systems of Perfectly Miscible Components. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1975, 40, 787-793.
- [53] Hollo, J.; Ember, G.; Lengyel, T.; Wieg, A. Investigations on the Vapour-Liquid Equilibrium of the Quaternary System Ethanol-Heptane-Toluene-Aniline. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1958, 13, 307-333.
- [54] Lee, C.-H.; Chen, Q.; Mohamed, R. S.; Holder, G. D. Vapor-Liquid Equilibria in the Systems of Toluene/Aniline, Aniline/Naphthalene, and Naphthalene/Quinoline. *J. Chem. Eng. Data* 1992, 37, 179-183.
- [55] Schneider, G. Verdampfungsgleichgewicht in Kohlenwasserstoff Anilin Systemen. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main)* 1960, 24, 165-182.

- [56] Klauck, M.; Grenner, A.; Taubert, K.; Martin, A.; Meinhardt, R.; Schmelzer, J. Vapor-Liquid Equilibria in Binary Systems of Phenol or Cresols + Water, + Toluene, and + Octane and Liquid-Liquid Equilibria in Binary Systems of Cresols + Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 5119-5126.
- [57] Treszczanowicz, A. J.; Treszczanowicz, T.; Benson, G. C. Review of Experimental and Recommended Data for the Excess Molar Volumes of 1-Alkanol + n-Alkane Binary Mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 1993, 89, 31-56.
- [58] Gmehling, J.; Menke, J.; Schiller, M. *DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. IX, Part 3/4. Activity Coefficients at Infinite Dillution*. DECHEMA: Frankfurt, 1994.
- [59] Grenner, A.; Klauck, M.; Kramer, M.; Schmelzer, J. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Cyclohexylamine + Octane, Toluene, Ethylbenzene, or Aniline and Excess Molar Volumes in Binary Mixtures of Cyclohexylamine + Heptane, Octane, Nonane, Decane, Undecane, Aniline, or Water. *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 176-180.
- [60] Zlacky, A.; Hyska, K.; Micudova, J. Liquid-Vapor Equilibrium of Binary n-Butanol-Cyclohexylamine and Toluene-Cyclohexylamine Mixtures. *Petrochemia* 1990, 30, 150-153.
- [61] Alexejew, W. Über Lösungen. *Ann. Phys. (Leipzig)* N. F. 1886, 28, 305-388.
- [62] Campbell, A. N.; Brown, E. M. The System: Aniline-Acetone-Water. *Trans. Faraday Soc.* 1933, 29, 835-837.
- [63] Griswold, J.; Chew, J.-N.; Klecka, M. E. Pure Hydrocarbons from Petroleum. Recovery of Aniline Solvent from Distex Hydrocarbon Products by Water Extraction. *Ind. Eng. Chem.* 1950, 42, 1246-1251.
- [64] Herz, W. Über die Löslichkeit einiger mit Wasser schwer mischbarer Flüssigkeiten. *Ber. Deut. Chem. Ges.* 1898, 31, 2669-2703.
- [65] Meinhardt, R. Privatmitteilung, 1999.
- [66] Sazonov, V. P.; Filippov, V. V.; Sazonov, N. V. Liquid-Liquid Equilibria for Aniline + Cyclohexane + Water. *J. Chem. Eng. Data* 2001, 46, 959-961.
- [67] Speakman, J. C. The Surface Tensions and Partial Vapor Pressures of Aqueous Aniline Solutions. *J. Chem. Soc.* 1935, 776-779.
- [68] Vaubel, W. Über die Löslichkeit einiger Substitutionsderivate des Benzols. *J. Prakt. Chem.* 1895, 58, 72-75.

- [69] Dallos, A.; Orszag, I.; Ratkovics, F. Liquid-Liquid and Vapor-Liquid Equilibrium Data and Calculations for the System Aniline + Water in the Presence of Sodium Chloride, Sodium Iodide, Ammonium Chloride, and Ammonium Iodide. *Fluid Phase Equilib.* 1983, 11, 91-102.
- [70] Griswold, J.; Andres, D.; Arnett, E. F.; Garland, F. M. Liquid-Vapor Equilibrium of Aniline-Water. *Ind. Eng. Chem.* 1940, 32, 878-880.
- [71] Horyna, J. Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Aniline Solutions at Elevated Pressure. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1959, 24, 3253-3259.
- [72] Kolyuchkina, G. Y.; Timofeev, V. S.; Serafimov, L. A. Phase Equilibrium in the System Heptane-Water-Aniline. *Uch. Zap., Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.* 1971, 1(3), 65-72.
- [73] Metasch, R. *Messung und Vorausberechnung der Phasengleichgewichte in ternären Systemen Wasser + Cyclohexan + Anilin und Wasser + Cyclohexan + Cyclohexylamin*. Diplomarbeit, HTW Dresden, 2008.
- [74] Schreinemakers, F. A. H. Dampfdrücke binärer und ternärer Gemische. *Z. Phys. Chem.* 1900, 35, 459-479.
- [75] Zharikov, L. K.; Krylova, K. S.; Kopylevich, G. M.; Tikhonova, N. K.; Oparina, G. K.; Serafimov, L. A. Phase Equilibria in Water-Aniline, Water-Cyclohexanol, Ethanol-Aniline, Ethanol-Cyclohexanol Systems. *Zh. Prikl. Khim.* 1975, 48(6), 1249-1251.
- [76] Bernauer, M.; Dohnal, V.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G.; Majer, V. Temperature Dependences of Limiting Activity Coefficients and Henry's Law Constants for Nitrobenzene, Aniline, and Cyclohexylamine in Water. *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 1678-1685.
- [77] Carswell, T. S.; Morrill, H. L. Cyclohexylamine and Dicyclohexylamine-Properties and Uses. *Ind. Eng. Chem.* 1937, 29, 1247-1251.
- [78] Grenner, A.; Klauck, M.; Schmelzer, J. An Equipment for Dynamic Measurement of Vapour-Liquid Equilibria and Results in Binary Systems Containing Cyclohexylamine. *Fluid Phase Equilib.* 2005, 233, 173-178.
- [79] Tanaka, H.; Kodama, D.; Yaginuma, R.; Kato, M. Vapor-Liquid Equilibria of Aqueous Solutions Containing 2-Aminoethanol or Cyclohexylamine. *Netsu Bussei* 2001, 15, 182-184.



- [80] Dohnal, V.; Roux, A. H.; Hynek, V. Limiting Partial Molar Excess Enthalpies by Flow Calorimetry: Some Organic Solvents in Water. *J. Sol. Chem.* 1994, 23, 889-900.
- [81] Novak, J.; Matous, J.; Pick, J. Liquid-Vapor Equilibrium. XXIV. Vapor-Liquid Equilibrium in the System Cyclohexylamine-Cyclohexanol-Aniline. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1960, 25, 2405-2413.
- [82] Zharikov, L. K.; Troshina, S. A.; Krylova, K. S.; Kopylevich, G. M.; Oparina, G. K. Liquid-Vapor Equilibrium in the Cyclohexylamine-Aniline System. *Zh. Fiz. Khim.* 1976, 50(4), 1059.
- [83] Smith, J. C.; Drexel, R. E. Solubility Data for the System Aniline-Toluene-Water. *Ind. Eng. Chem.* 1945, 37, 601-602.
- [84] Grenner, A.; Klauck, M.; Meinhardt, R.; Schumann, R.; Schmelzer, J. Ternary Liquid-Liquid(-Liquid) Equilibria of Aniline + Cyclohexylamine + Water, Aniline + Cyclohexylamine + Octane, Aniline + Water + Toluene, and Aniline + Water + Octane. *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 1009-1014.
- [85] Klauck, M.; Grenner, A.; Meinhardt, R.; Schmelzer, J. Vapor-Liquid Equilibria in Ternary Systems of Associating Components (Water, Aniline, Cyclohexylamine) and Hydrocarbons (Octane or Toluene). *Fluid Phase Equilib.* 2007, 261, 212-220.
- [86] Klauck, M.; Grenner, A.; Schmelzer, J. Liquid-Liquid(-Liquid) Equilibria in Ternary Systems of Water + Cyclohexylamine + Aromatic Hydrocarbon (Toluene or Propylbenzene) or Aliphatic Hydrocarbon (Heptane or Octane). *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 1043-1050.
- [87] Koperska, M.; Cieślak, M. Liquid-Liquid Equilibria in the Water-Cyclohexylamine-Organic Solvent Systems. *Przem. Chem.* 1968, 47, 201-202.
- [88] Däumichen, J. *Messung und Modellierung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten in den Systemen aus Cycloalkanen, Cyclohexylamin, Anilin und Wasser*. Diplomarbeit, HTW Dresden, 2008.
- [89] Unger, S. *Messung und Vorausberechnung der Phasengleichgewichte Flüssigkeit-Flüssigkeit und Flüssigkeit-Dampf im quaternären System Wasser-Toluol-Anilin-Cyclohexylamin*. Diplomarbeit, HTW Dresden, 2007.
- [90] Sörensen, J. M.; Arlt, W. *DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. V, Part 1. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*. DECHEMA: Frankfurt, 1979.

- [91] Elliott, J. R.; Lira, C. T.; <http://www.egr.msu.edu/~lira/readcomp.htm> (esdparms.txt und critparms.txt aus progpac.exe, Stand Juli 2008)
- [92] Daubert, T. E.; Danner, R. P. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*. Hemisphere: New York, 2003.
- [93] Renon, H.; Asselineau, L.; Cohen, G.; Raimbault, C. *Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide*. Editions Technip: Paris, 1971.
- [94] Gross, J. An Equation of State Contribution for Polar Components: Quadrupolar Molecules. *AIChE J.*, 2005, 51, 2556-2568.
- [95] Gross, J.; Vrabec, J. An Equation of State Contribution for Polar Components: Dipolar Molecules. *AIChE J.*, 2006, 52, 1194-1204.

## 9 Anhang

Tab. A 1:	Dichten und Exzessvolumina bei 30 °C. ....	132
Tab. A 2:	Redlich-Kister-Koeffizienten $A_i$ nach Gl. (3.2) und Standardabweichung $s$ zwischen berechneten und experimentellen Exzessvolumina. ....	132
Tab. A 3:	Kalibrierdaten der GC-FID Analytik. ....	133
Tab. A 4:	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Anilin (2) [65].	133
Tab. A 5:	Heteroazeotrope Daten im System Wasser (1) + Anilin (2) [73]. ....	133
Tab. A 6:	Kurven auf der Binodalfäche im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) bei 25 °C. ....	134
Tab. A 7:	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) bei 25 °C [89]. ....	135
Tab. A 8:	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) bei 60 °C [89]. ....	136
Tab. A 9:	Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + CHA (4) bei 60 °C [89]. ....	137
Tab. A 10:	Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + CHA (4) bei 90 °C [89]. ....	138
Tab. A 11:	Reinstoffparameter der ESD-Zustandsgleichung. ....	138
Tab. A 12:	Assoziationsparameter der ESD-Zustandsgleichung. ....	139
Tab. A 13:	Reinstoffparameter der verwendeten Stoffe. ....	139
Tab. A 14:	Dampfdruckgleichung nach DIPPR [92]. ....	139
Tab. A 15:	Dichtegleichung nach DIPPR [92]. ....	139
Tab. A 16:	Parameterübersicht. ....	140

**Tab. A 1: Dichten und Exzessvolumina bei 30 °C.**

$x_1$	$\rho$	$v^E$	$x_1$	$\rho$	$v^E$	$x_1$	$\rho$	$v^E$
	g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /mol		g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /mol		g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /mol
Toluen (1) + Cyclohexylamin (2)								
0,0000	0,85768	0,000	0,4013	0,85522	0,315	0,7986	0,85614	0,182
0,1001	0,85646	0,162	0,4999	0,85516	0,319	0,9011	0,85695	0,076
0,1996	0,85588	0,236	0,6000	0,85530	0,297	1,0000	0,85754	0,000
0,3005	0,85546	0,288	0,7026	0,85567	0,245			
Toluen (1) + Anilin (2)								
0,0000	1,01294	0,000	0,4027	0,94593	-0,153	0,9008	0,87112	-0,024
0,0514	1,00406	-0,034	0,5028	0,93014	-0,148	0,9008	0,87111	-0,023
0,1016	0,99555	-0,071	0,6020	0,91484	-0,128	1,0000	0,85754	0,000
0,2100	0,97743	-0,128	0,7025	0,89975	-0,099			
0,3114	0,96066	-0,146	0,7999	0,88550	-0,066			
Wasser (1) + Anilin (2)								
0,0000	1,01294	0,000	0,1449	1,01350	-0,090	1,0000	0,99565	0,000
0,0590	1,01314	-0,036	0,1877	1,01363	-0,111			
0,0972	1,01331	-0,061	0,2188	1,01375	-0,128			

**Tab. A 2: Redlich-Kister-Koeffizienten  $A_i$  nach Gl. (3.2) und Standardabweichung  $s$  zwischen berechneten und experimentellen Exzessvolumina.**

System	$A_1/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$A_2/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$A_2/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$s^a/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
Toluen + CHA	1,2700	-0,3300	0,0825	0,011
Toluen + Anilin	-0,5945	0,2931	0,0885	0,003

<sup>a</sup>  $s = (1/(n-1)) \cdot \sum (v_{ber}^E - v_{exp}^E)^2)^{1/2}$ ,  $n \dots$  Anzahl der Datenpunkte

**Tab. A 3: Kalibrierdaten der GC-FID Analytik.**

Toluen		Anilin		Cyclohexylamin	
Standard: Benzen		Standard: o-Toluidin		Standard: Methylcyclohexylamin	
$m_{\text{Subs}}/m_{\text{Stand}}$	$A_{\text{Subs}}/A_{\text{Stand}}$	$m_{\text{Subs}}/m_{\text{Stand}}$	$A_{\text{Subs}}/A_{\text{Stand}}$	$m_{\text{Subs}}/m_{\text{Stand}}$	$A_{\text{Subs}}/A_{\text{Stand}}$
0,0106	0,0093	0,0125	0,0053	0,2241	0,1996
0,0127	0,0108	0,0143	0,0082	0,4149	0,3930
0,1089	0,0949	0,1291	0,1148	0,6115	0,5845
0,3153	0,2822	0,3470	0,3250	0,8101	0,7887
0,6821	0,6162	0,6859	0,6554	0,9859	0,9775
0,9955	0,9020	0,9435	0,9121		

**Tab. A 4: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Anilin (2) [65].**

$T/^{\circ}\text{C}$	anilinreiche Phase		wässrige Phase	
	$x_1'$	$x_2'$	$x_1''$	$x_2''$
26	0,2254	0,7746	0,9923	0,0077
30	0,2307	0,7693	0,9922	0,0078
35	0,2383	0,7617	0,9920	0,0080
40	0,2435	0,7565	0,9919	0,0081
45	0,2535	0,7465	0,9917	0,0083
50	0,2617	0,7383	0,9915	0,0085
60	0,2846	0,7154	0,9902	0,0098
80	0,3299	0,6701	0,9885	0,0115

**Tab. A 5: Heteroazeotrope Daten im System Wasser (1) + Anilin (2) [73].**

$T/^{\circ}\text{C}$	$y_1$	$P/\text{kPa}$
60	0,9715	20,67
70	0,9691	32,11
80	0,9667	48,90
90	0,9611	72,54

**Tab. A 6: Kurven auf der Binodalfläche im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) bei 25 °C.**

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
0,1782	0,0541	0,7677	0,0000
0,3023	0,0405	0,5747	0,0825
0,3368	0,0372	0,5274	0,0986
0,3673	0,0341	0,4839	0,1147
0,3991	0,0312	0,4428	0,1269
0,1159	0,2187	0,6654	0,0000
0,1270	0,2102	0,6395	0,0233
0,1525	0,1981	0,6026	0,0468
0,1717	0,1886	0,5737	0,0660
0,1914	0,1793	0,5453	0,0840
0,2148	0,1696	0,5159	0,0997
0,2366	0,1597	0,4857	0,1180
0,0460	0,4612	0,4928	0,0000
0,0561	0,4500	0,4807	0,0132
0,0656	0,4389	0,4690	0,0265
0,0763	0,4276	0,4569	0,0392
0,0937	0,4102	0,4381	0,0580
0,1081	0,3944	0,4214	0,0761
0,1232	0,3804	0,4064	0,0900
0,1364	0,3691	0,3944	0,1001

**Tab. A 7: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) bei 25 °C [89].**

organische Phase				wässrige Phase			
$x_1'$	$x_2'$	$x_3'$	$x_4'$	$x_1''$	$x_2''$	$x_3''$	$x_4''$
0,0209	0,8297	0,1023	0,0471	0,9968	0,00008	0,0016	0,0015
0,0486	0,7079	0,1669	0,0766	0,9958	0,00004	0,0022	0,0020
0,0510	0,7084	0,1625	0,0781	0,9956	0,00008	0,0022	0,0021
0,0558	0,7463	0,1009	0,0970	0,9956	0,00008	0,0014	0,0029
0,0738	0,5396	0,3317	0,0549	0,9951	0,00009	0,0037	0,0011
0,1269	0,5921	0,1416	0,1394	0,9946	0,00012	0,0018	0,0035
0,1442	0,5555	0,1526	0,1477	0,9945	0,00009	0,0019	0,0035
0,1822	0,3554	0,3486	0,1138	0,9931	0,00011	0,0038	0,0030
0,1837	0,2051	0,5453	0,0659	0,9936	0,00006	0,0053	0,0010
0,2096	0,3804	0,2677	0,1423	0,9940	0,00008	0,0031	0,0028
0,2256	0,1445	0,5629	0,0670	0,9933	0,00005	0,0056	0,0011
0,2349	0,4604	0,1193	0,1854	0,9938	0,00012	0,0015	0,0046
0,2440	0,3012	0,3115	0,1433	0,9940	0,00005	0,0034	0,0025
0,3092	0,1177	0,4591	0,1140	0,9912	0,00007	0,0053	0,0034
0,3663	0,1632	0,3075	0,1630	0,9929	0,00007	0,0039	0,0031
0,4254	0,1900	0,1889	0,1957	0,9928	0,00008	0,0027	0,0044
0,4362	0,1849	0,1863	0,1926	0,9928	0,00009	0,0027	0,0044
0,5214	0,1422	0,1360	0,2004	0,9924	0,00009	0,0023	0,0052
0,7685	0,0375	0,0372	0,1568	0,9909	0,00007	0,0013	0,0077
0,8927	0,0088	0,0093	0,0892	0,9860	0,00026	0,0010	0,0127

**Tab. A 8: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + Cyclohexylamin (4) bei 60 °C [89].**

organische Phase				wässrige Phase			
$x_1'$	$x_2'$	$x_3'$	$x_4'$	$x_1''$	$x_2''$	$x_3''$	$x_4''$
0,0313	0,8188	0,1013	0,0486	0,9974	0,00009	0,0017	0,0008
0,0554	0,7038	0,1615	0,0793	0,9963	0,00009	0,0024	0,0012
0,0563	0,7005	0,1636	0,0796	0,9964	0,00009	0,0023	0,0012
0,0565	0,7419	0,1013	0,1003	0,9967	0,00010	0,0016	0,0016
0,0829	0,5338	0,3283	0,0550	0,9950	0,00009	0,0042	0,0007
0,0987	0,6093	0,1461	0,1459	0,9958	0,00009	0,0020	0,0021
0,1253	0,5648	0,1568	0,1531	0,9956	0,00010	0,0021	0,0022
0,1758	0,3572	0,3518	0,1152	0,9932	0,00011	0,0043	0,0024
0,1821	0,4898	0,1281	0,2000	0,9953	0,00010	0,0017	0,0029
0,1929	0,3829	0,2749	0,1493	0,9945	0,00009	0,0035	0,0019
0,2040	0,1999	0,5301	0,0660	0,9922	0,00008	0,0062	0,0015
0,2416	0,3014	0,3124	0,1446	0,9935	0,00008	0,0040	0,0024
0,2470	0,1381	0,5477	0,0672	0,9947	0,00015	0,0037	0,0015
0,3110	0,1190	0,4569	0,1131	0,9909	0,00007	0,0062	0,0028
0,3389	0,1703	0,3201	0,1707	0,9932	0,00007	0,0045	0,0023
0,3745	0,2064	0,2056	0,2135	0,9936	0,00008	0,0031	0,0032
0,3849	0,2001	0,2025	0,2125	0,9936	0,00009	0,0031	0,0032
0,4580	0,1584	0,1540	0,2296	0,9936	0,00008	0,0026	0,0037
0,6967	0,0493	0,0485	0,2055	0,9923	0,00009	0,0015	0,0061
0,8292	0,0137	0,0145	0,1426	0,9908	0,00010	0,0009	0,0082



**Tab. A 9: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + CHA (4) bei 60 °C [89].**

$P/\text{kPa}$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$
13,01	0,1367	0,0617	0,0766	0,7250	0,4399	0,1368	0,0037	0,4196
13,17	0,1433	0,0524	0,0603	0,7440	0,4621	0,1134	0,0026	0,4219
13,99	0,1387	0,0890	0,1108	0,6615	0,4604	0,1895	0,0050	0,3451
14,96	0,1419	0,1176	0,1511	0,5894	0,4880	0,2358	0,0065	0,2697
15,80	0,1544	0,1365	0,1762	0,5329	0,4921	0,2682	0,0088	0,2309
16,58	0,1547	0,1552	0,2138	0,4763	0,5027	0,2981	0,0094	0,1898
17,23	0,1586	0,1664	0,2262	0,4488	0,5165	0,3117	0,0098	0,1620
19,44	0,1646	0,1485	0,5089	0,1780	0,6155	0,3164	0,0221	0,0460
20,70	0,1609	0,2050	0,4045	0,2296	0,5577	0,3696	0,0156	0,0571
21,31	0,2109	0,0953	0,5598	0,1340	0,7371	0,2123	0,0217	0,0289
21,43	0,1403	0,2820	0,2826	0,2951	0,4385	0,4655	0,0100	0,0860
21,67	0,2572	0,0429	0,6249	0,0750	0,8357	0,1231	0,0255	0,0157
21,73	0,2373	0,0641	0,6016	0,0970	0,8136	0,1475	0,0214	0,0175
22,63	0,2799	0,1270	0,2917	0,3014	0,6710	0,2523	0,0094	0,0673
23,69	0,2359	0,1915	0,2840	0,2886	0,5658	0,3573	0,0106	0,0663
25,61	0,2143	0,2501	0,2688	0,2668	0,5888	0,3482	0,0084	0,0546
25,84	0,2053	0,2663	0,2551	0,2733	0,5645	0,3729	0,0069	0,0557
26,96	0,2372	0,2504	0,2562	0,2562	0,5504	0,3904	0,0073	0,0519
27,21	0,2441	0,2835	0,1705	0,3019	0,5600	0,3739	0,0047	0,0614
29,53	0,2252	0,2895	0,2894	0,1959	0,5790	0,3791	0,0074	0,0345
29,67	0,2752	0,3051	0,1025	0,3172	0,5094	0,4252	0,0014	0,0640
30,50	0,2150	0,3448	0,2182	0,2220	0,5819	0,3772	0,0055	0,0354
30,76	0,3814	0,1930	0,2131	0,2125	0,5562	0,3951	0,0093	0,0394
30,76 <sup>a</sup>	0,3244	0,1973	0,2401	0,2382	0,6011	0,3545	0,0083	0,0361
30,92 <sup>a</sup>	0,3602	0,1943	0,2248	0,2207	0,6041	0,3534	0,0085	0,0340
31,75	0,1995	0,3362	0,3289	0,1354	0,5878	0,3867	0,0098	0,0157
32,81	0,1616	0,4716	0,1833	0,1835	0,4830	0,4787	0,0056	0,0327
34,15 <sup>a</sup>	0,0975	0,6118	0,1474	0,1433	0,5076	0,4646	0,0037	0,0241
34,77 <sup>a</sup>	0,0270	0,8542	0,0608	0,0580	0,4842	0,4994	0,0016	0,0148

<sup>a</sup> Bei diesen Mischungen war die Sumpffphase heterogen. In der Tabelle ist nur die Zusammensetzung der organischen Phase aufgeführt.

**Tab. A 10: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht im System Wasser (1) + Toluol (2) + Anilin (3) + CHA (4) bei 90 °C [89].**

$P/\text{kPa}$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$
46,42	0,1348	0,0509	0,0614	0,7529	0,5009	0,0855	0,0041	0,4095
48,09	0,1361	0,0703	0,0875	0,7061	0,5103	0,1150	0,0059	0,3688
51,16	0,1366	0,1057	0,1287	0,6290	0,5194	0,1683	0,0082	0,3041
53,06	0,1413	0,1253	0,1620	0,5714	0,5352	0,1965	0,0107	0,2576
55,44	0,1504	0,1428	0,1872	0,5196	0,5615	0,2114	0,0119	0,2152
56,77	0,1489	0,1530	0,2046	0,4935	0,5859	0,2133	0,0128	0,1880
57,55	0,1472	0,1695	0,2400	0,4433	0,5477	0,2540	0,0169	0,1814
67,87	0,1401	0,2760	0,2836	0,3003	0,5365	0,3543	0,0140	0,0952
75,15	0,2769	0,0566	0,5739	0,0926	0,8037	0,1387	0,0342	0,0234
75,35	0,2575	0,0877	0,5309	0,1239	0,7916	0,1558	0,0274	0,0252
76,27	0,3151	0,0365	0,5786	0,0698	0,8711	0,0843	0,0307	0,0139
76,77	0,2212	0,1882	0,2939	0,2967	0,6284	0,2716	0,0157	0,0843
76,78	0,2623	0,1480	0,2913	0,2984	0,6578	0,2409	0,0153	0,0860
77,27	0,2105	0,1873	0,3848	0,2174	0,6701	0,2587	0,0194	0,0518
78,08	0,2462	0,1313	0,4559	0,1666	0,7136	0,2040	0,0228	0,0596
82,42	0,2029	0,2502	0,2727	0,2742	0,6591	0,2697	0,0114	0,0598
83,19	0,1958	0,2643	0,2613	0,2786	0,6352	0,2938	0,0096	0,0614
86,60	0,2252	0,2512	0,2626	0,2610	0,6406	0,2873	0,0108	0,0613
88,35	0,2262	0,2832	0,1778	0,3128	0,6174	0,3023	0,0075	0,0728
93,39	0,2116	0,2801	0,2997	0,2086	0,6341	0,3114	0,0117	0,0428
96,00	0,2084	0,3411	0,2242	0,2263	0,6388	0,3101	0,0091	0,0420
96,96	0,2590	0,3068	0,1060	0,3282	0,6681	0,2684	0,0030	0,0605

**Tab. A 11: Reinstoffparameter der ESD-Zustandsgleichung.**

Stoff	$T_c/\text{K}$	$P_c/\text{atm}$	$\omega$	$c$	$\varepsilon/\text{K}$	$b/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
Wasser [91]	647,29	22,12	0,3442	1,0053	427,254	9,411
Anilin	699	5,3094	0,4041	2,0205	402,321	31,226
Cyclohexylamin	615	4,2	0,3604	1,1089	460,268	45,806
Toluol [91]	591,79	4,1086	0,3641	1,9707	332,227	36,227

**Tab. A 12: Assoziationsparameter der ESD-Zustandsgleichung.**

Stoff	$\varepsilon_{HB}/RT_c$	$K_{AB}/v^*$	$T_r$	$\Delta P/\%$	$\Delta V/\%$
Wasser [91]	4,0000	0,100			
Anilin	6,2111	$9,79 \times 10^{-7}$	0,47-0,90	1,11	3,51
Cyclohexylamin	3,3200	0,621	0,47-0,90	1,32	1,28

**Tab. A 13: Reinstoffparameter der verwendeten Stoffe.**

Stoff	$M/\text{gmol}^{-1}$	$\rho^{25^\circ\text{C}}/\text{gcm}^{-3}$	$A^a$	$B^a$	$C^a$	$r$	$q$
Wasser	18,0153	0,9977	8,071305	1730,63	233,426	0,92	1,4
Anilin	93,1265	1,0175	7,46441	1840,79	216,923	3,7165	2,816
CHA	99,1742	0,8623	6,68954	1229,42	188,802	4,5137	3,624
Toluen	92,1384	0,8623	6,95087	1342,31	219,187	3,9228	2,968

<sup>a</sup> Konstanten der Antoine-Dampfdruckgleichung:  $\log P[\text{Torr}] = A - \frac{B}{T[^\circ\text{C}] + C}$

**Tab. A 14: Dampfdruckgleichung nach DIPPR [92].**

	$A^a$	$B^a$	$C^a$	$D^a$	$E^a$
Wasser	73,649	-7258,2	-7,3037	$4,1653 \cdot 10^{-6}$	2
Anilin	66,287	-8207,1	-6,0132	$2,8414 \cdot 10^{-18}$	6
Cyclohexylamin	149,08	-9336,7	-20,524	0,021378	1
Toluen	80,877	-6902,4	-8,7761	$5,8034 \cdot 10^{-6}$	2

<sup>a</sup>  $P[\text{Pa}] = \exp\left(A + \frac{B}{T[\text{K}]} + C \cdot \ln(T[\text{K}]) + D \cdot T^E\right)$

**Tab. A 15: Dichtegleichung nach DIPPR [92].**

	$A^a$	$B^a$	$C^a$
Wasser	5,459	0,30542	0,081
Anilin	1,0405	0,2807	0,29236
Cyclohexylamin	0,70886	0,25517	0,2707
Toluen	0,8488	0,26655	0,2878

<sup>a</sup>  $\rho[\text{kmol/m}^3] = \frac{A}{B^{(1+(1-T_r)^C)}}$

Tab. A 16: Parameterübersicht.

Toluen (1) + Anilin (2)						
Daten:	VLE: Fenske u. a. [51], Heinrich [52], Schneider [55]					
	$C_{12}^C$	$C_{21}^C$	$C_{12}^T$	$C_{21}^T$	$\Delta P$	$\Delta y$
	K	K	-	-	%	Mol-%
UNIQUAC	61,30	66,85	-0,8561	0,4435	0,75	0,35
NRTL $\alpha = 0,47$	307,88	193,13	-1,4573	-0,6304	0,65	0,35
	$k_{12}^C$		$k_{12}^T/\text{K}^{-1}$			
ESD EOS	0,003792		0,00007427		2,84	0,26
Toluen (1) + Cyclohexylamin (2)						
Daten:	VLE: Grenner u. a. [59]					
	$C_{12}^C$	$C_{21}^C$	$C_{12}^T$	$C_{21}^T$	$\Delta P$	$\Delta y$
	K	K	-	-	%	Mol-%
UNIQUAC	68,94	-43,92	0,7689	-0,6611	0,30	1,11
NRTL $\alpha = 0,47$	167,80	-69,09	0,4729	-0,5633	0,31	1,10
	$k_{12}^C$		$k_{12}^T/\text{K}^{-1}$			
ESD EOS	-0,016555		0,00012097		1,12	1,69
Wasser (1) + Cyclohexylamin (2)						
Daten:	VLE: Carswell u. Morrill [77], Grenner u. a. [78], Tanaka u. a. [79]					
	$C_{12}^C$	$C_{21}^C$	$C_{12}^T$	$C_{21}^T$	$\Delta P$	$\Delta y$
	K	K	-	-	%	Mol-%
UNIQUAC	30,30	-13,51	-0,1823	0,8887	2,09	1,85
NRTL $\alpha = 0,47$	1186,17	-13,11	-	-	1,83	1,87
	$k_{12}^C$		$k_{12}^T/\text{K}^{-1}$			
ESD EOS	0,015696		0,0008486		2,29	1,41
Anilin (1) + Cyclohexylamin (2)						
Daten:	VLE: Grenner u. a. [78], Novak u. a. [81], Zharikov u. a. [82]					
	$C_{12}^C$	$C_{21}^C$	$C_{12}^T$	$C_{21}^T$	$\Delta P$	$\Delta y$
	K	K	-	-	%	Mol-%
UNIQUAC	-144,97	5,46	3,4764	-1,6882	1,07	0,67
NRTL $\alpha = 0,47$	-325,43	-19,70	5,7392	-1,8710	1,14	0,64
	$k_{12}^C$		$k_{12}^T/\text{K}^{-1}$			
ESD EOS	-0,001511		0,00005662		1,38	1,30

Tab. A 16: Parameterübersicht (Fortsetzung).

Wasser (1) + Toluen (2)							
Daten:	LLE: Tsonopoulos [42]						
	VLE: Omoto u. Esaki [45], Jou u. Mather [46]						
	$C_{12}^C$	$C_{21}^C$	$C_{12}^T$	$C_{21}^T$	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta x$
	K	K	-	-	%	Mol-%	Mol-%
UNIQUAC	331,50	1016,32	0,8284	-3,6809	2,74	1,45	0,0069
NRTL $\alpha = 0,20$	1983,05	1397,47	6,0602	-5,3412	2,58	1,46	0,0076
	$k_{12}^C$		$k_{12}^T/\text{K}^{-1}$				
ESD EOS	0,092297		0,00056063		11,3	6,63	0,0576
Wasser (1) + Anilin (2)							
Daten:	LLE: Alexejew [61], Griswold u. a. [63], Meinhardt [65], Sazonov u. a. [66]						
	VLE: Griswold u. a. [70], Horyna [71], Röck u. Sieg [39], Schreinemakers [74], Zharikov u. a. [75]						
	$C_{12}^C$	$C_{21}^C$	$C_{12}^T$	$C_{21}^T$	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta x$
	K	K	-	-	%	Mol-%	Mol-%
UNIQUAC	66,00	187,82	-1,9277	2,7364	2,52	0,79	1,38
NRTL $\alpha = 0,40$	1259,43	888,32	0,0361	-4,8719	2,14	0,68	1,24
	$k_{12}^C$		$k_{12}^T/\text{K}^{-1}$				
ESD EOS	0,081857		-0,00024747		8,93	0,99	2,96

**Erklärung**

lt. Promotionsordnung § 6 Abs. 5 der Fakultät Maschinenwesen:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Prof. J. Schmelzer, Dr. A. Grenner. Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Diese Promotionsordnung wird anerkannt.

Dresden, der 13.05.2009

Mandy Klauck